

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Química

MODELITZACIÓ DE BATERIES DE LITI PER SIMULAR L'EFECTE DEL SEU ENVELLIMENT



Memòria i Annexos

Autor:	Paula Ventura Valverde
Director:	Dr. Francesc Estrany Coda
Co-Director:	Dr. Àngel Cuadras Tomàs
Convocatòria:	Juny 2020

Resum

El creixent ús de les bateries d'ió liti requereix un disseny i gestió òptims per a aconseguir aplicacions segures i rendibles. L'ús de models matemàtics que incloguin els mecanismes de degradació de la bateria pot contribuir a millorar el seu rendiment, però com són extremadament complexos de modelitzar encara es troben en desenvolupament. Aquest treball proporciona una descripció detallada de la formulació del model electroquímic unidimensional i proposa un model preliminar de degradació de la bateria basat en fonaments teòrics. El model d'envelliment descriu el creixement continu de la pel·lícula SEI en l'elèctrode negatiu i la pel·lícula passivant en l'elèctrode positiu, d'aquesta manera és capaç d'explicar la pèrdua d'inventari de liti i la pèrdua de material actiu. Així mateix, es planteja un model matemàtic que descriu la variació d'entropia irreversible. Partint d'un codi de Matlab® preexistent i validat que permet simular una bateria d'ió liti en un semi-cicle de càrrega o descàrrega, s'implementa el ciclat continuat i el mecanisme d'envelliment. Posteriorment es realitza una simulació d'una cel·la d'ió liti de química LCO-NMC durant 325 cicles, els resultats de la qual s'analitzen i es comparen amb dades experimentals. Es demostra que el model és capaç de predir la pèrdua de capacitat a causa de les reaccions secundàries considerades, que consumeixen ions liti i provoquen la disminució de la porositat en els elèctrodes. Finalment, s'estudia la relació entre l'envelliment de la bateria i la generació d'entropia irreversible. Es conclou que a raó del descens de la porositat en els elèctrodes es produeix un increment en la generació d'entropia irreversible respecte al nombre de cicle.

Resumen

El creciente uso de las baterías de iones de litio requiere un diseño y gestión óptimos para conseguir aplicaciones seguras y rentables. El uso de modelos matemáticos que incluyan los mecanismos de degradación de la batería puede contribuir a mejorar su rendimiento, pero como son extremadamente complejos de modelizar aún se encuentran en desarrollo. Este trabajo proporciona una descripción detallada de la formulación del modelo electroquímico unidimensional y propone un modelo preliminar de degradación de la batería basado en fundamentos teóricos. El modelo de envejecimiento describe el crecimiento continuo de la película SEI en el electrodo negativo y la película pasivante en el electrodo positivo, de este modo es capaz de explicar la pérdida de inventario de litio y la pérdida de material activo. Asimismo, se plantea un modelo matemático que describe la variación de entropía irreversible. Partiendo de un código de Matlab® preexistente y validado que permite simular una batería de iones de litio en un semi-ciclo de carga o descarga, se implementa el ciclado continuado y el mecanismo de envejecimiento. Posteriormente se realiza una simulación de una celda de iones de litio de química LCO-NMC durante 325 ciclos, cuyos resultados se analizan y se comparan con datos experimentales. Se demuestra que el modelo es capaz de predecir la pérdida de capacidad a causa de las reacciones secundarias que consumen iones litio y provocan una disminución de la porosidad en los electrodos. Finalmente, se estudia la relación entre el envejecimiento de la batería y la generación de entropía irreversible. Se concluye que a razón del descenso de porosidad en los electrodos, se produce un incremento en la generación de entropía irreversible respecto al número de ciclo.

Abstract

The increasing use of lithium-ion batteries requires optimal design and management to achieve safe and profitable applications. The use of mathematical models that include the degradation mechanisms of battery can contribute to improving its performance, but since they are extremely complex to model they are still under development. This work provides a detailed description of the one-dimensional electrochemical model formulation and proposes a preliminary battery degradation model based on fundamental principles. The aging model describes the continuous growth of the SEI film on the negative electrode and the passivating film on the positive electrode, thus it is able to explain the loss of lithium inventory and the loss of active material. In addition, a mathematical model is proposed that describes the variation of irreversible entropy. Based on a pre-existing and validated Matlab® code that enables simulating a lithium ion battery in a half-cycle of charging or discharging, this work implements continuous cycling and the degradation mechanism. Subsequently, a simulation of a LCO-NMC chemistry lithium ion cell is performed for 325 cycles, the results of which are analysed and compared with experimental data. It is demonstrated that the model is able to predict the capacity fade based on the side reactions that consume lithium ions and cause a decrease in the porosity of the electrodes. Finally, the relationship between battery aging and the generation of irreversible entropy is studied. It is concluded that due to the decrease in the porosity of the electrodes, there is an increase in the generation of irreversible entropy as a function of cycle number.



Agraïments

En primer lloc, un cordial agraïment als meus tutors Àngel Cuadras i Francesc Estrany per haver-me orientat en el treball. Malgrat la situació d'emergència sanitària, han mantingut la comunicació telemàtica per tal de resoldre els meus dubtes.

En segon lloc, desitjo donar les gràcies a la doctora Victòria Júlia Ovejas per tota l'ajuda proporcionada a través del correu electrònic.

En tercer lloc, un agraïment molt sincer a la meva mare Amparo per tots els consells que m'ha donat en el desenvolupament del treball. Ella va fer possible que estudiés Enginyeria Química i ha sigut un pilar fonamental durant tota la meva etapa acadèmica.

Per últim, desitjo agrair el suport incondicional que m'ha brindat la meva parella Jorge. El seu entusiasme i interès han donat impuls a la meva constància i m'han proporcionat la confiança necessària per prosseguir amb el treball. Afegir també que sense els seus suggeriments sobre la implementació del model matemàtic no hagués sigut possible la realització d'aquest projecte.



Glossari

Símbol	Nom	Unitats
a_s	Àrea superficial específica de l'elèctrode porós	m^2/m^3
A	Àrea de la placa de l'elèctrode	m
c_s	Concentració de ions liti a la fase sòlida	mol/m^3
c_e	Concentració de ions liti a la fase electrolítica	mol/m^3
$c_{s,e}$	Concentració de ions liti a la interfície sòlid-electròlit	mol/m^3
$c_{s,max}$	Concentració màxima de ions liti a la fase sòlida	mol/m^3
$c_{s,avg}$	Concentració mitjana de ions liti a la fase sòlida	mol/m^3
c_p	Calor específica	$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
C_p	Capacitat calorífica	J/K
D_e	Coeficient de difusió de l'electròlit	m^2/s
D_s	Coeficient de difusió de la fase sòlida	m^2/s
E_{act}^ψ	Energia d'activació	J/mol
F	Constant de Faraday	C/mol
h	Coeficient de transferència de calor per a la convecció	$\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
i_o	Densitat de corrent d'intercanvi	A/m^2
$i_{0,s}$	Densitat de corrent d'intercanvi de la reacció secundària	A/m^2
I	Intensitat de corrent	A
j	Densitat de corrent d'intercalació	A/m^2
j_s	Densitat de corrent de la reacció secundària	A/m^2
J	Densitat de corrent aplicada	A/m^2
k	Constant de velocitat de reacció	$\text{m}^{2.5}/(\text{mol}^{0.5}\cdot\text{s})$

Símbol	Nom	Unitats
L	Longitud de la cel·la	m
M_{ps}	Massa molecular mitjana dels compostos constituents de la capa passivant	kg/mol
M_{SEI}	Massa molecular mitjana dels compostos constituents de la capa SEI	kg/mol
n	Número d'electrons	
N	Nombre de cicle	
p	Coeficient de Bruggeman	
Q	Capacitat	A·s
Q_0	Capacitat nominal de la cel·la	A·s
Q_s	Pèrdua de capacitat	A·s
q_{irr}	Calor associada a processos irreversibles	J
q_{ohm}	Calor òhmica	J
q_{rxn}	Calor deguda a la reacció	J
\dot{q}_{ohm}	Flux volumètric de calor òhmica	W/m ³
\dot{q}_{rxn}	Flux volumètric de calor deguda a la reacció	W/m ³
\dot{q}_{rev}	Flux volumètric de calor entròpica reversible	W/m ³
\dot{q}_i	Calor irreversible de la reacció electroquímica per unitat de temps	W
\dot{q}_j	Calor per efecte Joule per unitat de temps	W
\dot{q}_c	Calor entròpica reversible per unitat de temps	W
\dot{q}_r	Calor deguda a la resistència de contacte per unitat de temps	W
r	Coordenada radial	m
R	Constant dels gasos ideals	J/(mol·K)
R_{ct}	Resistència a la transferència de càrrega	$\Omega \cdot m^2$

Símbol	Nom	Unitats
R_{int}	Resistència interna de la cel·la	$\Omega \cdot m^2$
R_f	Resistència de contacte entre els col·lectors de corrent i els elèctrodes	$\Omega \cdot m^2$
R_{film}	Resistència de la pel·lícula SEI	$\Omega \cdot m^2$
R_p	Resistència de la pel·lícula SEI formada durant la càrrega	$\Omega \cdot m^2$
R_{SEI}^0	Resistència inicial de la pel·lícula SEI	$\Omega \cdot m^2$
R_s	Radi de les partícules de material actiu	m
S	Entropia unidimensional	$J/(K \cdot m^2)$
t	Temps	s
t_+^0	Número de transferència de ions liti	
T	Temperatura	K
T_∞	Temperatura ambient	K
U	Potencial en circuit obert	V
V	Voltatge de la cel·la	V
x	Coordenada a través del gruix de la cel·la	m
<hr/>		
α_a, α_c	Coeficient de transferència anòdica i catòdica	
β	Paràmetre experimental per a la disminució de porositat en l'elèctrode positiu	
δ	Gruix	m
ε_s	Porositat de la fase sòlida	
ε_e	Porositat de la fase electrolítica	
η_{ct}	Sobrepotencial degut a la transferència de càrrega	V
η_{dif}	Sobrepotencial degut a la difusió	V

Símbol	Nom	Unitats
θ	Estequiometria	
$\theta_{0\%}$	Estequiometria de referència en el qual l'estat de càrrega és del 0%	
$\theta_{100\%}$	Estequiometria de referència en el qual l'estat de càrrega és del 100%	
κ	Conductivitat elèctrica de l'electròlit	S/m
λ	Conductivitat tèrmica	W/(m·K)
ξ	Paràmetre experimental per a la disminució de porositat en l'elèctrode negatiu	
ρ	Densitat	kg/m ³
σ	Conductivitat elèctrica de la fase sòlida	S/m
ϕ_s	Potencial elèctric en la fase sòlida	V
ϕ_e	Potencial elèctric en la fase electrolítica	V
ψ	Propietat general	

Subíndex

eff	Efectiu
n	Referent a l'elèctrode negatiu
p	Referent a l'elèctrode positiu
ps	Pel·lícula passivant

SEI o *film* Pel·lícula formada en la interfície sòlid-electròlit

ref	Referència
-------	------------

Superíndex

0	Inicial
p	Pèrdua

Índex

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRAÏMENTS	V
GLOSSARI	VII
1. PREFACI	1
1.1. Origen del treball	1
1.2. Motivació	1
2. INTRODUCCIÓ	3
2.1. Objectius del treball	3
2.2. Abast del treball	4
3. FONAMENTS ELECTROQUÍMICS	5
3.1. Introducció general als sistemes electroquímics	5
3.2. Bateries de liti.....	6
3.2.1. Classificació de les bateries de liti	7
3.2.2. Electroquímica de la cel·la d'ió liti.....	8
3.3. Paràmetres fonamentals de les bateries.....	10
3.3.1. Capacitat.....	10
3.3.2. Definició del SOC i del SOH.....	10
3.3.3. Càrrega i descàrrega.....	11
3.3.4. Rang de temperatura operatiu	13
3.4. Mecanismes de degradació de les bateries d'ió liti	13
4. MODEL MATEMÀTIC	19
4.1. Lleis fonamentals de conservació	19
4.1.1. Conservació de les espècies: fase sòlida	21
4.1.2. Conservació de les espècies: fase electrolítica	22
4.1.3. Conservació de la càrrega: fase sòlida	23
4.1.4. Conservació de la càrrega: fase electrolítica.....	24
4.2. Cinètica de la reacció	25
4.2.1. Equació de Butler-Volmer	25

4.2.2.	Doble capa elèctrica.....	28
4.2.3.	Voltatge de la cel·la.....	29
4.2.4.	Sobrepotencial.....	29
4.3.	Temperatura de la cel·la.....	31
4.3.1.	Equació d'Arrhenius.....	31
4.3.2.	Conservació de l'energia.....	31
4.4.	Estat de càrrega (SOC).....	34
4.5.	Envelliment.....	34
4.5.1.	Reaccions secundàries.....	35
4.5.2.	Estrès mecànic.....	39
5.	IMPLEMENTACIÓ EN MATLAB®.....	43
5.1.	Codi LIONSIMBA.....	43
5.1.1.	Model de la bateria.....	44
5.1.2.	Implementació numèrica.....	44
5.1.3.	Descripció del codi.....	45
5.2.	Ampliació del codi LIONSIMBA.....	50
5.2.1.	Ciclat.....	51
5.2.2.	Pèrdua de capacitat.....	52
5.2.3.	Generació d'entropia irreversible.....	54
5.2.4.	Catàleg dels programes.....	55
6.	SIMULACIÓ D'UNA CEL·LA D'IÓ LITI.....	59
6.1.	Paràmetres.....	59
6.2.	Descripció experimental.....	63
6.3.	Anàlisi dels resultats.....	64
6.3.1.	Pèrdua de capacitat.....	64
6.3.2.	Generació d'entropia irreversible.....	74
7.	ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL.....	85
	CONCLUSIONS.....	87
	ANÀLISI ECONÒMICA.....	89
	BIBLIOGRAFIA.....	91
	ANNEX A. CODI DE MATLAB®.....	97
A1.	<i>Script</i> Ciclat_Capacitat_Porositat_LCO_NMC.....	97
A2.	<i>Script</i> Ciclat_Entropia_LCO_NMC.....	101

A3.	Funció Parameters_LCO_NMC	105
A4.	Funció CalcCapacitat	115
A5.	Funció CalcLostCapacitat	115
A6.	Funció CalcLostPorositat	116
A7.	Funció CalcAreaespecifica	117
A8.	Funció Entropiairrev	117
A9.	Copyright de LIONSIMBA <i>toolbox</i>	118

1. Prefaci

1.1. Origen del treball

Aquest projecte s'emmarca en una línia de recerca de treballs de fi de grau de la Universitat Politècnica de Catalunya que estudia la modelització electroquímica de diverses químiques de bateries mitjançant Matlab® i analitza la relació existent entre l'envelliment de la bateria i la producció d'entropia irreversible. Miró Jané (2017) va implementar en Matlab® un model termo-elèctric 1D d'una bateria de Níquel i Hidrur Metàl·lic (Ni-MH) i va realitzar un estudi de l'envelliment de la bateria a partir de la modificació de paràmetres crítics d'aquesta. Fargas Bidó (2018) explorà també les bateries Ni-MH però usant un model termo-elèctric en 2D. Amb relació a les bateries d'ió liti, l'elevada complexitat del model electroquímic dificulta la seva implementació en Matlab® ja que està format per un sistema d'equacions en derivades parcials i un conjunt d'equacions algebraïques estretament acoblades i altament no lineals. Diversos intents s'han realitzat per modelitzar bateries d'ió liti. Per exemple, Zolis (2017) va emprar un model ja desenvolupat per una bateria de Ni-MH i Luque Solanich (2019) va utilitzar relacions empíriques per descriure l'envelliment de la bateria d'ió liti.

En aquest treball es parteix d'un codi de Matlab® amb llicència MIT, disponible gratuïtament i validat per una revista científica de prestigi (Torchio et al. 2016), que és capaç de modelitzar electroquímicament una bateria d'ió liti per a un semi-cicle de càrrega o descàrrega. Atès que la versió més actual d'aquest codi no permet encara reproduir el ciclat continuat d'una bateria ni simular els mecanismes de degradació, aquest treball pretén implementar el ciclat de la bateria i un model basat en fonaments teòrics que descriu l'envelliment d'una bateria d'ió liti. D'aquesta manera s'assegura l'exactitud dels resultats pel que fa a la modelització electroquímica, s'estalvia temps en la implementació numèrica del propi model electroquímic i l'estudi es pot centrar en l'envelliment de la bateria i en la seva relació amb l'entropia irreversible.

1.2. Motivació

La principal motivació d'aquest treball és programar un codi de Matlab® disponible gratuïtament que implementi el model electroquímic d'una bateria d'ió liti i permeti la simulació, disseny i control de l'envelliment, ja que els *software* comercials existents en el mercat que són capaços de realitzar-ho tenen un cost molt elevat.

2. Introducció

Durant les moltes dècades d'investigació s'han desenvolupat diferents químiques de bateries, com el Níquel i Cadmi (Ni-Cd), el Níquel i Hidrur Metàl·lic (Ni-MH), l'àcid de plom i l'ió liti. En els últims anys, degut a les excel·lents propietats, que inclouen alta potència i densitat d'energia, ampli rang de temperatura de funcionament, llarg cicle de vida, sense efecte de memòria i velocitat d'autodescàrrega baixa, les bateries d'ió liti han estat considerades com la font d'energia més prometedora per a vehicles elèctrics i vehicles híbrids, electrònica portàtil i sistemes d'emmagatzematge d'energia.

Actualment existeix un creixent interès en la capacitat de càrrega ràpida de les bateries d'ió liti per conveniència en aplicacions pràctiques. Reduir el temps de càrrega és crucial per augmentar la competitivitat de les bateries en el mercat. No obstant això, la càrrega ràpida generalment implica altes taxes de corrent de càrrega, el que pot accelerar la degradació de la bateria. Per tant, resulta necessari identificar els mecanismes d'envelliment de la bateria i quantificar quins són els seus efectes en funció de la velocitat del corrent de càrrega (Gao et al. 2011).

L'ús de models matemàtics pot ajudar a aconseguir el millor rendiment, però és necessari un model robust per a caracteritzar amb precisió i coherència la bateria i predir la degradació en totes les condicions de funcionament.

2.1. Objectius del treball

Els objectius d'aquest treball són:

- Proporcionar una descripció detallada de la formulació del model electroquímic unidimensional d'una bateria d'ió liti.
- Proposar un model d'envelliment per a bateries d'ió liti basat en fonaments físics que expliqui la pèrdua d'inventari de liti i la pèrdua de material actiu.
- Plantejar un model matemàtic que descriu la producció d'entropia irreversible.
- Implementar el model d'envelliment en un programari de Matlab® preexistent i validat que permeti el disseny, simulació i control de bateries d'ió liti.
- Simular l'envelliment d'una bateria d'ió liti a partir del model electroquímic i d'envelliment implementat en Matlab® definint els paràmetres concrets d'una cel·la de tipus LCO-NMC.
- Analitzar els resultats obtinguts de la simulació i comparar-los amb dades experimentals.
- Relacionar la degradació d'una bateria d'ió liti amb la generació d'entropia irreversible.

2.2. Abast del treball

El treball parteix del codi de Matlab® anomenat LIONSIMBA que fou publicat per Torchio et al. (2016) i està disponible gratuïtament. Aquest programari inclou el model electroquímic així com la dinàmica tèrmica de la bateria per a un semi-cicle de càrrega o descàrrega però no permet reproduir el ciclat continuat d'una bateria ni simular la degradació de la bateria. Aquest projecte implementa el ciclat continuat d'una bateria i diversos mecanismes de degradació per tal de simular l'envelliment d'una bateria d'ió liti. Per a la seva ampliació s'ha estudiat exhaustivament el codi base. Les simulacions realitzades en aquest treball es centren en l'anàlisi de l'envelliment de cel·les d'ió liti perquè és la característica afegida al codi LIONSIMBA.

Pel que fa als mecanismes de degradació es consideren únicament les causes principals de la pèrdua de capacitat en les bateries d'ió liti, que són la pèrdua d'inventari de liti i la pèrdua de material actiu a causa del creixement continu de la pel·lícula SEI en l'elèctrode negatiu i del creixement continu de la pel·lícula passivant en l'elèctrode positiu.

Tenint en compte la gran varietat de sistemes i tecnologies de bateries d'ió liti és difícil realitzar una imatge exhaustiva i quantitativa de totes les químiques de bateria. Per aquest motiu aquest treball es centra en la simulació de cel·les d'ió liti del tipus LCO-NMC, l'ús de les quals està molt generalitzat en vehicles elèctrics.

3. Fonaments electroquímics

En primer lloc es presenten les característiques generals dels sistemes electroquímics. A continuació, s'expliquen les propietats d'una bateria de liti i es profunditza en les cel·les d'ió liti. Seguidament es defineixen els paràmetres fonamentals de les bateries, com són la capacitat, l'estat de càrrega, el cicle de vida, entre d'altres. Finalment, es descriuen els principals mecanismes d'envelliment als quals es troben sotmeses les bateries d'ió liti.

3.1. Introducció general als sistemes electroquímics

Un sistema electroquímic és aquell sistema en el qual existeix una diferència de potencial electroquímic entre dues o més fases (Levine, 2014). Una cel·la electroquímica és la unitat electroquímica bàsica utilitzada per generar energia elèctrica a partir d'energia química emmagatzemada o per emmagatzemar energia elèctrica en forma d'energia química (Bergveld, Kruijt i Notten, 2002). Una bateria són dues o més cel·les connectades en una disposició sèrie/paral·lel apropiada per obtenir el voltatge d'operació i la capacitat requerida per a una determinada càrrega. Tanmateix, el terme bateria s'usa amb freqüència per a referir-se a cel·les individuals (Bergveld, Kruijt i Notten, 2002). Aquesta terminologia també s'adoptarà en aquest treball, excepte quan sigui necessària una distinció entre cel·les i bateries.

Les cel·les electroquímiques es classifiquen en dues categories (Julien et al. 2016):

- Les cel·les primàries transformen irreversiblement energia química en energia elèctrica. Quan s'esgota el subministrament inicial de reactius, l'energia no es pot restaurar per mitjans elèctrics.
- Les cel·les secundàries poden recarregar-se, és a dir, poden invertir les seves reaccions químiques quan se'ls hi subministra energia elèctrica, restaurant la seva composició original. Aquesta tesi es referirà sempre a aquest tipus de cel·la encara que no s'especifiqui.

La Figura 3.1 mostra un diagrama esquemàtic d'una cel·la de bateria. Una cel·la està formada per un elèctrode positiu i un elèctrode negatiu submergits en una solució electrolítica. El separador evita que els electrons flueixin a través de l'electròlit, però permet que els ions positius i negatius migrin entre els dos elèctrodes a través de l'electròlit (Rahn i Wang, 2013). El separador ha de presentar tres requisits: aïllant electrònic, estabilitat mecànica alta i resistència química a la degradació. Els col·lectors de corrent positiu i negatiu proporcionen un mitjà perquè els electrons flueixin a través d'un circuit extern. Durant la descàrrega, l'elèctrode negatiu és l'ànode i l'elèctrode positiu és el càtode. Els electrons carregats negativament flueixen a través d'una càrrega externa des de l'ànode

fins al càtode, atrets per la seva càrrega positiva, produint així una reacció d'oxidació en l'ànode i una reacció de reducció en el càtode. D'altra banda, els ions positius (cations) migren fins al càtode i els ions negatius (anions) fins a l'ànode per tal de conservar la càrrega. L'ànode acumula càrrega negativa i el càtode acumula càrrega positiva, creant així el voltatge de cel·la $V(t)$. Durant la càrrega, el procés s'inverteix i els electrons són forçats cap al càtode, que serà l'elèctrode negatiu.

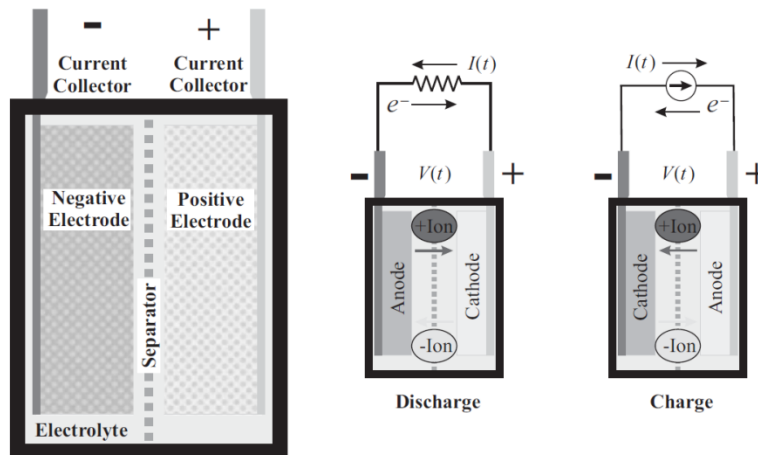


Figura 3.1. Cel·la simple sota càrrega i descàrrega (Rahn i Wang, 2013).

Tal com expressen Rahn i Wang (2013), les reaccions són reversibles en bateries secundàries (o recarregables) de manera que la descàrrega de les bateries retorna els elèctrodes als seus estats pre-carregats. El moviment dels ions a través de l'electròlit i els electrons a través del circuit extern permeten l'emmagatzematge i l'alliberament d'energia.

La mobilitat dels ions a través de l'electròlit és degut als fenòmens de difusió, migració i convecció. Pel que fa a la difusió, resulta de l'existència d'un gradient de concentració en l'electròlit. Amb el temps, si no hi ha producció de ions, els ions en l'electròlit difonen de manera uniforme en tota la cel·la. La migració és deguda a la presència del camp elèctric generat pels elèctrodes positiu i negatiu. Els ions positius migren cap a l'elèctrode negatiu i els ions negatius migren cap a l'elèctrode positiu. Respecte a la convecció, és el moviment dels ions degut a un gradient de temperatura.

3.2. Bateries de liti

D'acord amb Julien et al. (2016), el gran atractiu de la tecnologia de liti ve donat pel seu pes -és un metall lleuger- i el fet de ser l'element més electropositiu de la naturalesa -el seu potencial de reducció estàndard és el més alt: 3.04 V -. Segons Rahn i Wang (2013), les bateries d'ió liti tenen una major participació en el mercat per la seva alta densitat d'energia, el que les fa atractives per a aplicacions on el pes o el volum són importants (per exemple, per vehicles elèctrics). Rahn i Wang

(2013) afegeixen que les bateries d'ió liti tenen una vida útil prolongada (> 500 cicles), una baixa taxa d'autodescàrrega i no tenen efecte memòria -fenomen pel qual les bateries perden gradualment la seva capacitat d'energia màxima quan es recarreguen repetidament després d'haver-se descarregat parcialment-.

3.2.1. Classificació de les bateries de liti

Existeixen dos tipus de bateries de liti recarregables segons la naturalesa de l'elèctrode negatiu. El primer sistema (Figura 3.2.a) s'anomena bateria de metall de liti. Utilitza un compost d'intercalació com a material positiu i una làmina de metall de liti com a elèctrode negatiu (Julien et al. 2016). El segon sistema (Figura 3.2.b) s'anomena bateria d'ió liti i consisteix en utilitzar dos materials d'estructura oberta com a elèctrodes, en els quals els ions de liti es poden transportar durant la càrrega des d'un compost d'intercalació que actua com a font de ions de liti a un altre receptor de ions de liti, i viceversa per al procés de descàrrega (Julien et al. 2016). Aquest tipus de bateria és el que s'estudiarà en aquesta tesi.

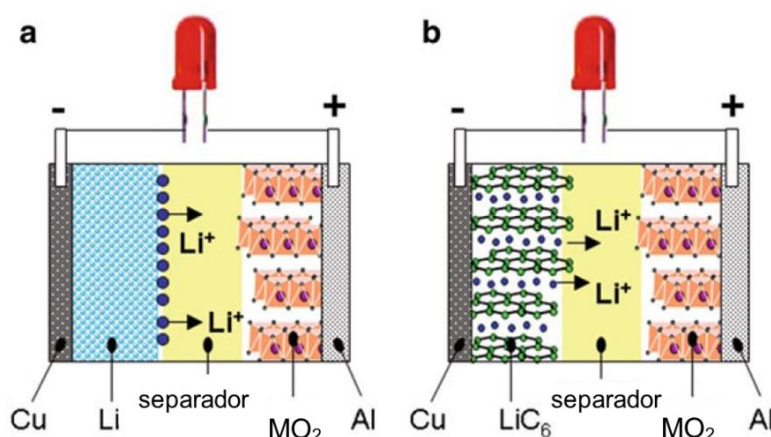


Figura 3.2. Representació esquemàtica de les bateries de liti recarregables. Existeixen dos sistemes d'acord amb la naturalesa de l'elèctrode negatiu: a) Liti metàl·lic o b) Compost d'intercalació de liti (Julien et al. 2016).

Pel que fa a l'elèctrode positiu, es presenta a la Taula 1 els diferents materials dels quals pot estar format i es descriuen les seves característiques principals:

Taula 1. Característiques de diferents tipus d'elèctrodes positius per a cel·les d'ió liti (Dunn et al. 2015).

Material	Abreviació	Energia específica (Wh/kg)	Capacitat específica (mAh/g)	Avantatge	Desavantatge
Òxid de liti i manganès	LMO	405	100	Baix cost i alta densitat de potència	Baixa densitat d'energia
Òxid de liti i cobalt	LCO	610	150	Alta densitat d'energia	Alt cost i estabilitat moderada
Fosfat de liti i ferro	LFP	515	150	Alta densitat de potència i molt estable	Baixa densitat d'energia
Òxid de liti, níquel, manganès i cobalt	NMC	675	150	Funciona bé per totes les mètriques	Cost moderat i estabilitat moderada

En relació amb la fase electrolítica, els electrolits líquids o en gel predominen en les bateries recarregables de ions de liti per la seva alta conductivitat. Segons Uitz et al. (2017) els electrolits líquids o en fase gel de les bateries d'ió liti estan formats generalment per la sal LiPF_6 en una mescla dels compostos orgànics següents: DMC (dimetil carbonat), EC (carbonat d'etilè), EMC (etil metil carbonat) i MPC (metil fenil carbonat). Convé ressaltar que no és possible emprar una dissolució aquosa perquè es dissocia a causa de la tensió de la cel·la. Altrament existeixen els electrolits sòlids, que són la línia de recerca actual. Tot i els avantatges inherents dels electrolits sòlids com són la simplicitat en la fabricació, la seguretat (sense fuites, i reduïda o nul·la inflamabilitat) i l'alta densitat d'energia (Bruce, 2008), el seu principal inconvenient és que a temperatura ambient la conductivitat iònica és molt baixa, per la qual cosa estan limitats a aplicacions a altes temperatures.

3.2.2. Electroquímica de la cel·la d'ió liti

La Figura 3.3 mostra l'esquema d'una cel·la d'ió liti més en detall. El material actiu de l'elèctrode positiu és un òxid de metall i liti ($\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$), on la M designa un metall de transició, i el material actiu en l'elèctrode negatiu és un carboni litiat (Li_xC). Els elèctrodes s'uneixen als col·lectors de corrent (làmines metàl·liques) en tots dos extrems de la cel·la i s'aïllen elèctricament mitjançant una pel·lícula separadora de polímer microporós o polímer-gel. Per mantenir la unió, el material actiu es mescla amb partícules aglutinants de fluorur de polivinilidè (PVDF) per formar una suspensió espessa (Nagpure, Bhushan i Babu, 2013). L'electrolit, que es troba en fase líquida o gel, satura l'elèctrode

negatiu, el separador i l'elèctrode positiu de la cel·la, i representa el mitjà de transport dels ions en la cel·la (Julien et al. 2016). Típicament, el col·lector de corrent de l'elèctrode negatiu és de coure, mentre que el col·lector de corrent de l'elèctrode positiu és d'alumini.

Els ions de liti s'insereixen o s'alliberen dels materials actius mitjançant un procés d'intercalació. El terme intercalació es refereix al procés reversible d'introducció i extracció d'espècies (ions o molècules) en una estructura d'hoste per capes.

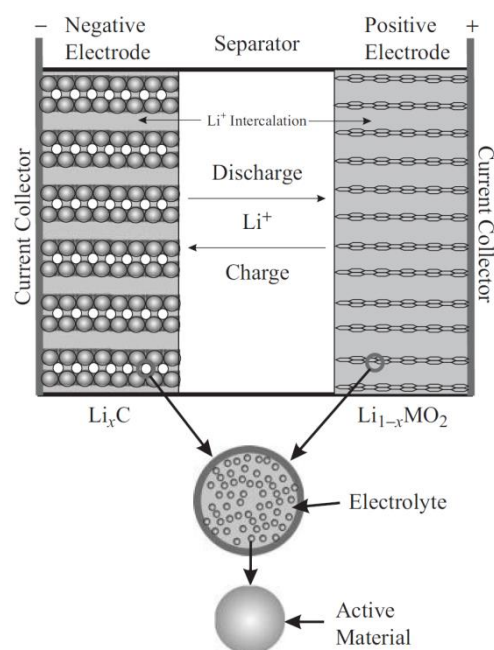
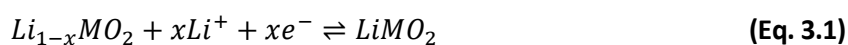


Figura 3.3. Diagrama esquemàtic d'una cel·la d'ió liti (Rahn i Wang, 2013).

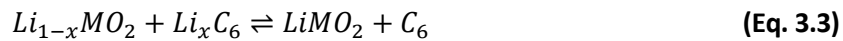
Osara i Bryant (2019) presenten les reaccions que tenen lloc en una bateria de liti. En l'elèctrode positiu es produeix la següent reacció, en sentit directe en la descàrrega i en sentit invers durant la càrrega:



En l'elèctrode negatiu es duu a terme la següent reacció, en sentit directe en la descàrrega i en sentit invers durant la càrrega:



Durant la descàrrega, s'alliberen x electrons de l'elèctrode negatiu que circulen a través del circuit extern fins a l'elèctrode positiu. D'altra banda, x ions de liti es desintercalen de l'elèctrode negatiu i s'introdueixen en el material actiu de l'elèctrode positiu. El valor de la x està comprès entre 0 i 1. La reacció global de la cel·la és:



Implica un voltatge nominal de cel·la d'aproximadament 3.6-4.2 V, depenent del metall de transició M utilitzat, com poden ser el cobalt, el manganès o el níquel, entre d'altres.

3.3. Paràmetres fonamentals de les bateries

En aquest apartat es defineixen els paràmetres fonamentals de les bateries que són imprescindibles per entendre el contingut d'aquest treball.

3.3.1. Capacitat

L'estat d'una bateria es mesura generalment en termes de capacitat, que es defineix com la quantitat de càrrega en ampers-hora que una bateria pot emmagatzemar durant la càrrega i cedir durant la descàrrega (Julien et al. 2016). La capacitat total d'una cel·la està referida a l'elèctrode que presenta una menor capacitat. Generalment, un dels elèctrodes presenta major capacitat que l'altre per tal de limitar els mecanismes que condueixen a la degradació de la cel·la (Plett, 2015). Els fabricants especifiquen la capacitat nominal de descàrrega de les bateries d'ió liti a una velocitat de descàrrega (o corrent) donada en ampers-hora (Ah).

La velocitat de càrrega o descàrrega es mesura en relació amb la capacitat màxima de la bateria C . Una càrrega a una taxa nC significa una càrrega completa en un temps d' $1/n$ hores (Julien et al. 2016). Per exemple una càrrega de $0.5 C$ significa que la bateria es carregarà completament o es descarregarà totalment en 2 hores. Per a una bateria amb una capacitat de 50 Ah equivaldria a un corrent de descàrrega de 25 A.

3.3.2. Definició del SOC i del SOH

El rang de treball d'una bateria està determinat pel SOC (en anglès, *State of Charge*), que es defineix com el nivell de càrrega d'una bateria elèctrica en relació amb la seva capacitat. És un valor percentual, on el 0% es refereix a una bateria completament descarregada i el 100% a una bateria carregada totalment. S'expressa com:

$$SOC = 100\% \left(1 - \frac{Q_e}{Q_0} \right) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

on Q_e és la càrrega de la bateria i Q_0 és la capacitat nominal de la bateria (Ah). El SOC és una propietat important de les bateries que quantifica la quantitat de càrrega restant i pot usar-se per evitar danys, garantir la seguretat i minimitzar el temps de càrrega (Torchio, M. 2016).

Així mateix es defineix el DOD (en anglès, *Depth of Discharge*), que és la profunditat de descàrrega i es calcula com: $DOD = 100\% - SOC$. Generalment el concepte de SOC s'utilitza quan es tracta sobre l'estat actual d'una bateria en ús i el DOD es relaciona més amb la vida útil de les bateries després d'un ús repetit (Julien et al. 2016).

A mesura que les bateries envelleixen, la seva capacitat disminueix, el que es denomina com *capacity fade*, i augmenta la impedància interna, el que es coneix com *power fade*. El mecanisme de degradació depèn de la química de la bateria, el fabricant i el disseny. Sovint, diferents mecanismes de degradació operen en diferents etapes de la vida útil de la bateria. Per mesurar l'estat d'una bateria, comparant-la amb les seves condicions ideals, s'utilitza el paràmetre SOH (en anglès, *State of Health*), que es defineix com el quocient entre la capacitat de la bateria i la capacitat inicial (Rahn i Wang, 2013). A mesura que la bateria envelleix, el SOH disminueix fins a un mínim d'acord amb l'aplicació de la bateria. Aleshores es diu que ha arribat al final de la seva vida útil EoL (en anglès, *End of Life*). El fi de la vida útil es caracteritza per un valor de SOH de la bateria del 50 al 80%, depenent de la química i l'aplicació (Osara i Bryant, 2019).

L'energia emmagatzemada en una bateria depèn del SOC i el SOH. Es necessita una predicció precisa del SOH a més d'una estimació precisa del SOC per proporcionar als usuaris informació fiable sobre el temps d'execució restant. El seu coneixement pot ajudar al sistema de gestió de bateries (en anglès, *Battery Management System*, BMS) a anticipar problemes a través del diagnòstic d'errors en línia mentre proporciona perfils de càrrega per retardar l'envelliment de la bateria (Torchio et al. 2016).

D'acord amb Rahn i Wang (2013), l'estimació en línia del SOH es realitza a partir de l'estudi de certs paràmetres de la bateria que canvien amb l'envelliment i que poden correlacionar-se amb la pèrdua de capacitat utilitzant una relació empírica. Malgrat això, pot ser extremadament complex identificar els paràmetres que són específicament responsables de la pèrdua de capacitat. Així mateix, aquesta correlació pot estar motivada pel mecanisme de degradació predominant, i és funció de la temperatura i de la taxa de càrrega o descàrrega de la bateria.

3.3.3. Càrrega i descàrrega

El comportament dinàmic d'una bateria en operació de càrrega i descàrrega regula la velocitat a la qual es pot introduir i retirar càrrega de l'emmagatzematge. El voltatge del terminal no es manté constant durant la càrrega i descàrrega, sinó que augmenta durant la càrrega i disminueix durant la descàrrega. Una vegada finalitza la càrrega o la descàrrega, s'estableix de segons a minuts una resposta transitòria, en la qual, per a una càrrega suficientment duradora, el voltatge de la bateria es satura a un valor màxim (Rahn i Wang, 2013). En aquestes situacions de sobrecàrrega, la major part de l'energia d'entrada es perd per escalfament o per reaccions secundàries que poden ser

perjudicials per a la bateria. De manera similar, una sobredescàrrega, que ocorre quan el voltatge de la bateria cau per sota del voltatge de tall, també pot perjudicar la bateria.

El cicle d'una bateria dissipa una quantitat variable de calor, depenent de les velocitats de descàrrega/càrrega i les condicions de funcionament. El voltatge de fi de descàrrega per a les bateries comercials de ions de liti és de 2.7 V, per evitar danys per descàrregues profundes (Osara i Bryant, 2019).

El voltatge de la cel·la disminueix al disminuir el SOC, inicialment en un pendent baix i després més ràpidament quan el DOD arriba al 100%. La Figura 3.4 mostra un gràfic representatiu d'una bateria descarregada a una taxa baixa, mitjana i alta. Com la velocitat de corrent és constant, es pot traçar la resposta de voltatge respecte al temps o envers el DOD. La corba a baixa velocitat s'aproxima al potencial d'equilibri (o circuit obert) de la cel·la (Rahn i Wang, 2013). La corba de descàrrega a velocitat mitjana es desplaça cap avall a causa de les pèrdues òhmiques en tot el rang del DOD, les pèrdues cinètiques de transferència de càrrega a valor de DOD baixos i les limitacions de transport de massa a valors de DOD alts. Pel que fa al cas de descàrrega a alta velocitat s'observa que el voltatge cau ràpidament, de manera que només una fracció de la capacitat pot utilitzar-se (Rahn i Wang, 2013).

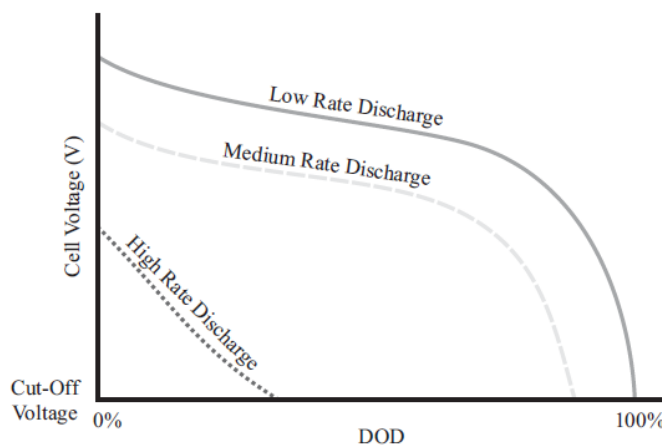


Figura 3.4. Corba de voltatge per diferents velocitats de descàrrega (Rahn i Wang, 2013).

Segons Rahn i Wang (2013), durant la càrrega de bateries, el carregador pot controlar el corrent o el voltatge durant la càrrega, no ambdós. La relació entre corrent i voltatge de la cel·la està determinada per la impedància de la bateria. La càrrega generalment consisteix en períodes de càrrega de corrent constant (CC) o voltatge constant (CV). La Figura 3.5 mostra un exemple de perfil de càrrega CC-CV. Inicialment, quan la bateria té un estat de càrrega baix, s'aplica una càrrega CC per elevar el voltatge al nivell de CV. Si s'aplica la càrrega CV durant aquesta fase inicial, el corrent serà massa alt i es produiran reaccions secundàries o un augment excessiu de la temperatura. Una vegada

que s'ha assolit un nivell de voltatge determinat, el carregador canvia a mode CV i el corrent disminueix a mesura que la bateria arriba al 100% de SOC.

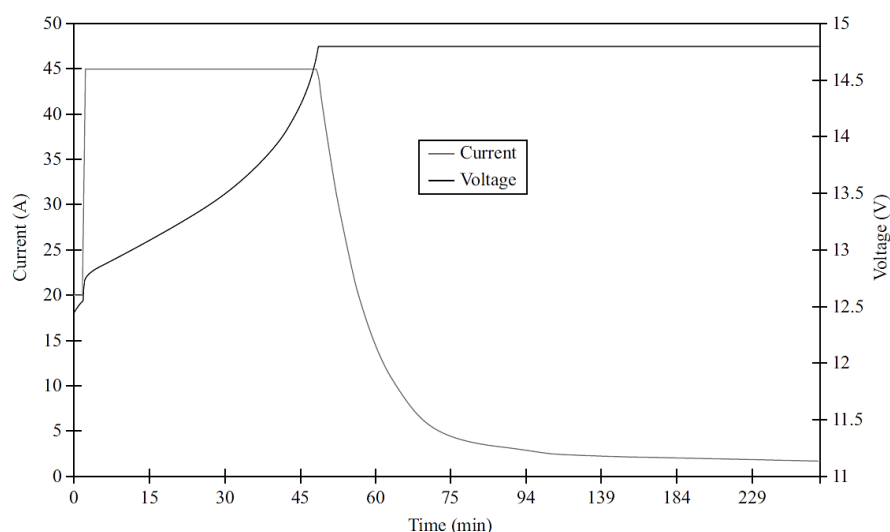


Figura 3.5. Perfil de càrrega CC-CV (Rahn i Wang, 2013).

3.3.4. Rang de temperatura operatiu

Les bateries no funcionen correctament a temperatures extremadament baixes o altes. A baixa temperatura, la difusió iònica i la migració es poden veure obstaculitzades i poden produir-se reaccions secundàries perjudicials, com el recobriment de liti. Les altes temperatures afavoreixen altres reaccions secundàries, com la corrosió. Les bateries de liti tenen un rang operatiu entre els -20°C i els 60°C (Rahn i Wang, 2013).

3.4. Mecanismes de degradació de les bateries d'ió liti

En general, l'envelliment de la bateria té dos orígens: el *cycle fade* i el *calendar fade* (Julien et al. 2016). Mentre que el *cycle fade* està relacionat amb la degradació associada al ciclat de la bateria, el *calendar fade* es refereix a l'envelliment de la bateria degut a les condicions d'emmagatzematge, que són principalment el temps i la temperatura. Les característiques de ciclat de diferents materials actius s'han descrit àmpliament en la literatura, en comparació amb les característiques d'emmagatzematge a llarg termini. Segons Schalkwijk i Scrosati (2002), la raó principal és que les aplicacions portàtils de consum per a les quals s'han desenvolupat principalment les bateries d'ió liti no requereixen característiques de vida tan llarga, en contraposició amb la importància que té la vida útil del cicle. Per aquest motiu, aquesta tesi es centrarà en l'estudi del *cycle fade*.

La degradació en les cel·les d'ió liti amb el nombre de cicles és causada per una gran quantitat de mecanismes físics i químics, que afecten els diferents components de les cel·les: els elèctrodes, l'electròlit, el separador i els col·lectors de corrent (Birkel et al. 2017). Pel que fa a reaccions secundàries, algunes són insignificants, sent completament reversibles sense efectes a llarg termini. Altres reaccions secundàries no són completament reversibles i provoquen una degradació permanent de la cel·la (Rahn i Wang, 2013). A continuació es descriuen els mecanismes de degradació més importants en les bateries d'ió liti.

Degradació de l'electròlit i formació de la interfase sòlid-electròlit (SEI) en l'elèctrode negatiu

La fase electrolítica és, en general, inestable termodinàmicament a potencials molt baixos i molt alts. Per aquest motiu, en la primera descàrrega, a potencial baix, la solució electrolítica comença a degradar-se en la superfície de l'elèctrode negatiu i es forma una pel·lícula que actua d'interfase entre el sòlid i l'electròlit, coneguda com a SEI. En aquest procés es produeixen reaccions de reducció tant del solvent com de la sal, de manera que es dipositen a la interfase nombrosos compostos orgànics i inorgànics. El tipus de compostos que es dipositen dependran de la composició de l'electròlit, del tipus d'elèctrode emprat i les condicions d'operació (Vélez Santa, 2015). Els components químics més comuns que constitueixen la SEI contenen carbonats cíclics barrejats amb LiPF_6 . Són principalment compostos orgànics com els alquilcarbonats de liti (ROCO_2Li), així com productes de degradació inorgànica com el Li_2CO_3 i el LiF (Uitz et al. 2017).

La SEI es forma en la primera descàrrega i es converteix en una pel·lícula protectora contra noves degradacions de l'electròlit en els cicles successius, per això s'anomena també pel·lícula passivant. A causa del seu caràcter protector, la SEI es considera beneficiosa i essencial per al bon funcionament de la cel·la, sempre que es formi únicament durant els primers cicles d'operació, ja que si continua creixent, part del liti es consumeix de manera irreversible (Safari et al. 2010). És per això que s'ha de tenir controlada la seva formació. S'han utilitzat diferents estratègies per disminuir el seu efecte nociu o per formar-la sense un consum excessiu de liti (Vélez Santa, 2015). Si no s'utilitzen mesures preventives, es requereix un excés de material catòdic per suplir la necessitat de liti.

La pel·lícula SEI ha de permetre el pas dels ions Li^+ mentre actua com a aïllant elèctric. El creixement de la capa de SEI provoca l'augment de la impedància de la cel·la i elimina permanentment liti de la cel·la, reduint així la seva capacitat (Rahn i Wang, 2013). Així mateix, també redueix l'àrea de la superfície activa i la porositat, que afecta el rendiment de la cel·la (Nagpure, Bhushan i Babu, 2013).

Degradació de l'electròlit i formació d'una capa passivant en l'elèctrode positiu

Es crea una capa passivant en la superfície de les partícules actives de l'elèctrode positiu en els primers cicles d'operació a causa de la descomposició de l'electròlit. El gruix de la pel·lícula no canvia

significativament durant l'envelleiment, però la seva porositat, conductivitat i coeficient de difusió canvien amb el pas del temps degut a la precipitació del producte de reacció secundària que bloqueja els porus de la pel·lícula superficial existent. En l'elèctrode positiu, l'accés a les partícules actives quedarà restringit pel precipitat, fet que augmentarà la impedància i produirà una reducció de les posicions actives d'intercalació de liti en les partícules d'òxid. Com a conseqüència es produirà una disminució de la capacitat (Rahn i Wang, 2013).

La Figura 3.6 mostra els dos mecanismes d'envelleiment de les cel·les de liti explicats anteriorment:

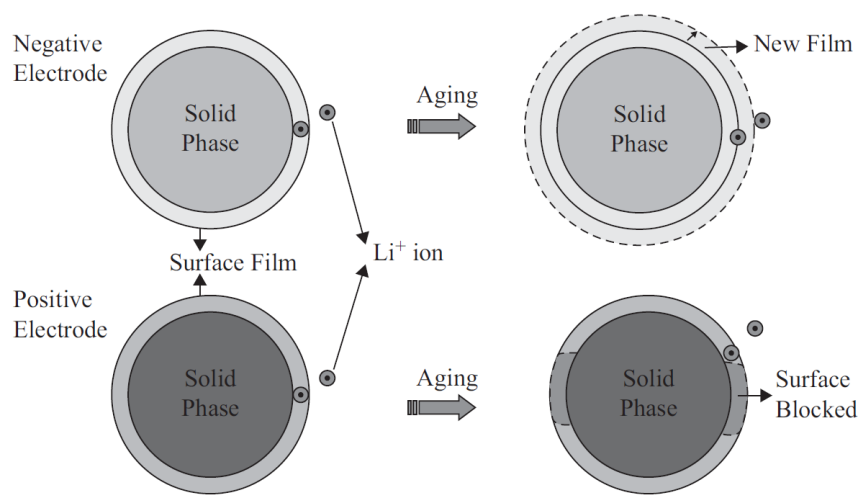


Figura 3.6. Mecanisme d'envelleiment degut a les pel·lícules superficials formades en l'elèctrode negatiu i l'elèctrode positiu (Rahn i Wang, 2013).

Danys en l'estructura cristal·lina

La fractura de partícules i l'aïllament electrònic del material actiu de l'elèctrode és un dels mecanismes principals de degradació en les bateries d'ió liti. Amb la notable excepció d'un tipus d'elèctrode negatiu constituït per $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, els canvis de volum en les partícules actives dels elèctrodes durant la inserció i extracció de liti creen tensions que poden provocar esquerdes (Christensen i Newman, 2006). Generalment, aquest succés resulta en la creació de micro-esquerdes en els elèctrodes, en particular al final de la descàrrega, on la variació de volum és major (Julien et al. 2016). Les esquerdes dels elèctrodes causen l'exposició i interacció de noves regions de l'elèctrode amb l'electròlit, el que dona lloc al creixement de la pel·lícula SEI en la superfície recentment formada. Aquest fet conduirà a l'aïllament de material actiu de la matriu conductora i a un consum de liti. Com a conseqüència la capacitat de la bateria disminuirà. Així mateix, durant el procés de litiació i delitiació (descàrrega i càrrega), alguns òxids catòdics també experimenten un canvi de fase. Aquest canvi de fase pot causar la distorsió de la xarxa cristal·lina, el que indueix encara més tensions mecàniques (Nagpure, Bhushan i Babu, 2013).

Les aplicacions d'alta potència, com les bateries de liti en els vehicles elèctrics, tenen una major probabilitat de fractura de partícules en comparació amb les aplicacions de baixa potència (Christensen i Newman, 2006).

Dissolució de la SEI

Durant la fabricació de la cel·la és possible que s'introdueixin accidentalment traces de contaminants en l'electròlit que poden provocar la dissolució de la SEI. Així mateix, la dissolució de la SEI també pot ser causada per espècies dissoltes de l'elèctrode positiu, que en alguns casos actuen com a catalitzadors, en particular al final de la descàrrega, quan la SEI és menys estable. Aquestes espècies dissoltes es formen per la reacció d'oxidació entre l'electròlit i el material actiu de l'elèctrode positiu. Si la SEI es dissol parcialment, provocarà la formació d'una capa de liti a la superfície de l'elèctrode negatiu (Julien et al. 2016). Aquest revestiment de liti es traduirà en una pèrdua irreversible de liti ciclable (Rahn i Wang, 2013).

Migració d'espècies catòdiques

Les espècies dissoltes de l'elèctrode positiu també poden migrar a l'elèctrode negatiu i formar una capa superficial addicional a causa d'una reacció de reducció. Com qualsevol reacció química, aquest procés s'accelera amb la temperatura. En casos més extrems, en particular amb òxids metàl·lics estructurats en capes rics en níquel, l'oxigen pot ser alliberat de l'elèctrode positiu, desplaçant-se a l'elèctrode de carboni amb el qual reaccionarà per formar CO_2 (Julien et al. 2016).

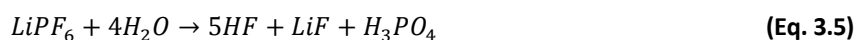
Recobriments de liti i formació de dendrites

Nagpure, Bhushan i Babu (2013) mencionen que si s'utilitza grafit com a elèctrode negatiu, a causa que el seu potencial d'equilibri és baix, sempre hi ha el risc que es dipositi liti en la superfície del grafit (recobriments de liti). A més del consum de liti actiu que condueix a la pèrdua de capacitat, les dendrites de liti formades durant el procés de recobriments poden fracturar el separador i en darrera instància causar un curtcircuit de la bateria. El recobriments de liti es produeix quan la taxa d'intercalació dels ions de liti en l'elèctrode negatiu és massa lenta i/o el transport dels ions de liti a la superfície de l'elèctrode és molt elevat. Una alternativa és utilitzar com a ànode un òxid de titanat, que té un alt potencial d'equilibri, com per exemple Li_xTiO_2 . Aquests materials tenen menor risc de revestiment de liti i reducció d'electròlits, però tenen una capacitat d'energia molt baixa.

Corrosió

Julien et al. (2016) expliquen que qualsevol presència residual d'aigua provocarà corrosió en els col·lectors. Generalment, la fase electrolítica en les bateries d'ió liti és la sal de liti LiPF_6 , que té una conductivitat molt alta, i presenta l'avantatge de protegir el col·lector d'alumini de la corrosió. No

obstant això, reacciona amb l'aigua per formar àcid fluorhídric (HF), que és molt corrosiu i ataca els col·lectors metàl·lics, segons la reacció:



Per tant, és primordial evitar introduir qualsevol traça d'aigua durant la fabricació de la bateria.

La Figura 3.7 il·lustra els mecanismes de degradació explicats anteriorment.

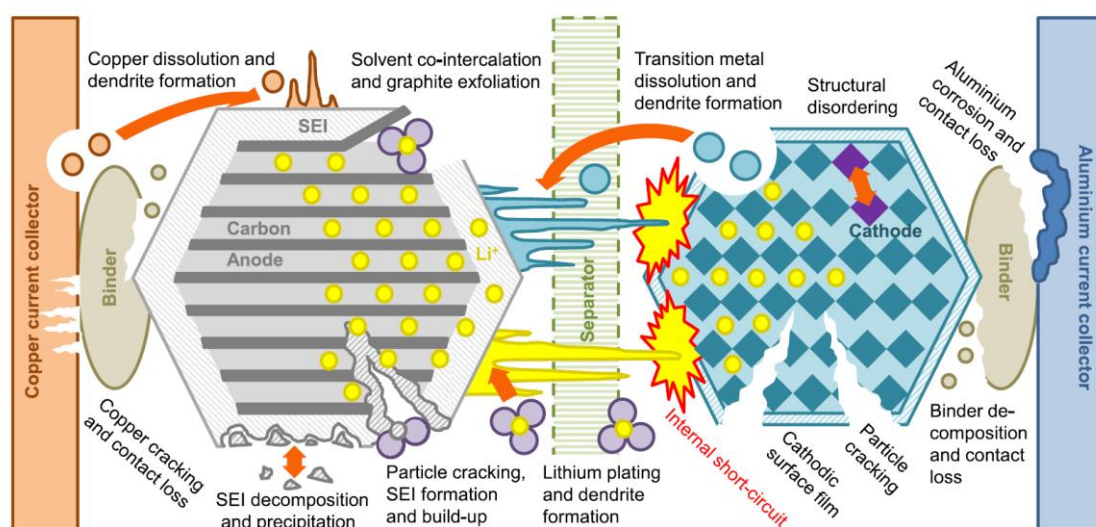


Figura 3.7. Mecanismes de degradació de les bateries d'ió liti (Birkel et al. 2017).

Segons Birkel et al. (2017) els diferents mecanismes de degradació en una cel·la d'ió liti es poden resumir en 3 modes de degradació per a descriure les conseqüències que es deriven de cada mecanisme:

- **Pèrdua d'inventari de liti (LLI):** fenomen que succeeix quan els ions de liti es consumeixen per reaccions secundàries, com la formació de la interfase sòlid-electròlit, les reaccions de descomposició o el recobriment de liti. El fet que els ions de liti ja no estiguin disponibles per al ciclat comporta una disminució de la capacitat.
- **Pèrdua de material actiu en l'elèctrode negatiu (LAM_{NE}):** les partícules actives de l'elèctrode negatiu (NE) deixen d'estar disponibles per a la inserció de liti a causa de la seva ruptura i la pèrdua de contacte elèctric o el bloqueig de superfícies actives per pel·lícules superficials resistives.
- **Pèrdua de material actiu en l'elèctrode positiu (LAM_{PE}):** les partícules actives de l'elèctrode positiu (PE) deixen d'estar disponibles per a la inserció de liti a causa de desordres estructurals, ruptura de partícules o pèrdua de contacte elèctric.

Sarasketa-Zabala et al. (2015) van deduir que la pèrdua de l'inventari de liti (LLI) i la pèrdua de material actiu de l'elèctrode negatiu (LAM_{NE}) eren els principals mecanismes de degradació responsables de la disminució de la capacitat de la cel·la. L'anàlisi *postmortem* va proporcionar evidència física concloent que la causa principal de l'envelliment fou el creixement de la capa SEI a causa de la deposició de productes de descomposició sobre la superfície de grafit. Aquest efecte va reduir la cinètica d'intercalació de liti en l'elèctrode negatiu, el que va resultar en una pèrdua addicional de liti actiu (LLI) i una pèrdua de material actiu desigual (LAM) a causa de la superfície aïllada de l'elèctrode. Per altra banda, el seu estudi també va revelar un augment de la impedància de la cel·la per la degradació gradual de l'electròlit. Un augment en la impedància global de la cel·la, es tradueix en la reducció del temps disponible per a què la bateria es descarregui / carregui abans d'arribar als voltatges límits.

La degradació de les bateries depèn considerablement de la taxa de càrrega a la qual se sotmet la bateria i la temperatura de la bateria. Gao et al. (2017) expliquen els efectes observats en l'elèctrode negatiu mitjançant un estudi *postmortem* de bateries comercials d'ió liti que havien estat ciclades a diferents velocitats de càrrega. Els seus resultats indiquen que taxes de càrrega més altes augmenten el gruix de la pel·lícula passivant en la superfície de l'elèctrode negatiu. D'altra banda, Uitz et al. (2017) demostren que un dels paràmetres principals responsables de l'envelliment és una elevada temperatura. Aquest fenomen pot estar relacionat amb un augment en la velocitat de les reaccions secundàries, que condueix al consum i a la descomposició de l'electròlit.

4. Model matemàtic

Els models matemàtics que descriuen el comportament dinàmic de les bateries d'ió liti es divideixen en dues categories principals: models de circuits equivalents (ECM) i models electroquímics (EM). Els ECM utilitzen només components elèctrics per a modelitzar el comportament dinàmic de la bateria. Altrament, els EM representen explícitament els processos químics que tenen lloc a la bateria. Si bé els ECM presenten l'avantatge de la simplicitat, els EM són més precisos atès a la seva capacitat per descriure fenòmens físics detallats (Torchio et al. 2016). Per aquest motiu, en aquesta tesi s'ha escollit un model electroquímic per a simular l'envelliment d'una bateria.

Per tal de modelitzar electroquímicament el comportament dinàmic de les bateries de liti és necessari comprendre els fenòmens físics que estan involucrats. D'aquesta manera serà possible el desenvolupament de les equacions que descriuen el seu funcionament i el posterior anàlisi.

Durant la descàrrega, els ions de liti carregats positivament difonen fins a la superfície de les partícules de material actiu Li_xC_6 , que constitueixen la fase sòlida en l'elèctrode negatiu. Es sotmeten a una reacció electroquímica i es transfereixen a la fase electrolítica. Els ions de liti viatgen a través de la solució electrolítica per difusió i conducció iònica fins a l'elèctrode positiu, on reaccionen i es difonen cap a les regions internes de les partícules de material actiu $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$, que constitueixen la fase sòlida de l'elèctrode positiu. El separador porós actua com un aïllant electrònic, obligant als electrons a seguir un camí oposat a través del circuit extern o càrrega.

En aquest capítol es deriven les equacions del model electroquímic a partir de les lleis fonamentals de conservació de massa i càrrega, que s'aplicaran en els tres dominis de la cel·la –elèctrode negatiu, separador i elèctrode positiu-. Seguidament s'introdueix l'electrocinètica que relaciona el flux de corrent amb el sobrepotencial de la bateria i s'explica el fenomen de la doble capa elèctrica. A continuació es dedueix l'expressió de voltatge de cel·la i es profunditza en el concepte de sobrepotencial. Posteriorment es modelitza la variació de temperatura de la cel·la amb el temps i l'espai, i com afecta les seves propietats. Finalment, es discuteixen alguns dels models matemàtics existents que descriuen l'envelliment en una bateria d'ió liti.

4.1. Lleis fonamentals de conservació

Les bateries són tridimensionals, però segons Rahn i Wang (2013) es pot suposar que les distribucions de potencial i concentració en el sòlid i l'electròlit són uniformes en les dues dimensions del pla de la cel·la i es centren només en la dimensió x des de l'elèctrode negatiu fins a l'elèctrode positiu. Les cel·les estan dissenyades per tenir una concentració uniforme en el pla yz ja que els materials i la

geometria són uniformes. Les condicions de contorn en el pla xy i xz de la cel·la imposen flux de càrrega i concentració nuls, minimitzant així els gradients en el pla de la cel·la. El pla yz de la cel·la està unit als elèctrodes perquè els fluxos de càrrega entrin i surtin de la cel·la, fet que resulta en distribucions de concentració i potencial no uniformes al llarg de l'eix x . La convecció d'electròlits pot causar fluxos tridimensionals en la cel·la, però aquests efectes generalment són insignificants.

En la Figura 4.1 es mostra la secció unidimensional de la cel·la, que s'estén des del col·lector de corrent negatiu ($x = 0$) fins al col·lector de corrent positiu ($x = L$) i consisteix en tres dominis, que requeriran l'ús de condicions límit: l'elèctrode negatiu (d'amplada δ_-), el separador (d'amplada δ_{sep}) i l'elèctrode positiu (d'amplada δ_+).

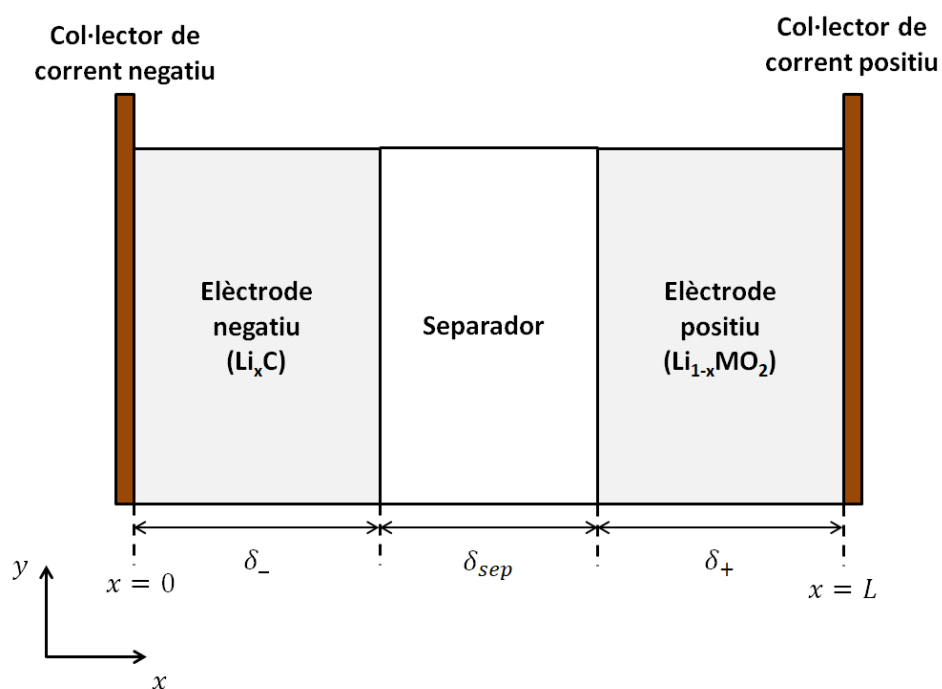


Figura 4.1. Esquema d'una cel·la d'ió liti.

El model que es presenta consisteix en quatre variables físiques:

- 1) Concentració de ions liti en les partícules de material actiu de la fase sòlida c_s
- 2) Concentració de ions liti en l'electròlit c_e
- 3) Potencial elèctric a la fase sòlida ϕ_s
- 4) Potencial elèctric a la fase electrolítica ϕ_e

Les variables de fase electrolítica c_e i ϕ_e es defineixen en els tres dominis, mentre que les variables de fase sòlida c_s i ϕ_s només estan presents en els dominis dels elèctrodes.

4.1.1. Conservació de les espècies: fase sòlida

Segons Smith, Rahn i Wang (2007), la composició dels elèctrodes es modelitza utilitzant la teoria dels elèctrodes porosos, a la qual les partícules de la fase sòlida estan distribuïdes uniformement per tot l'elèctrode. Aquestes partícules estan formades per espècies actives que es distribueixen en una disposició de simetria esfèrica. La llei de difusió de Fick descriu la conservació de liti en una sola partícula de material actiu esfèric, i resulta d'escollir un element radial diferencial de la partícula i realitzar un balanç de matèria:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \text{ per a } r \in (0, R_s) \quad (\text{Eq. 4.1})$$

on r és la coordenada radial, $c_s(r, t)$ és la concentració de ions liti en la partícula com a funció de la posició radial i el temps t , D_s és el coeficient de difusió en la fase sòlida i R_s és el radi de la partícula.

Les condicions de contorn són:

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{Eq. 4.2})$$

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=R_s} = -\frac{j}{D_s F} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

on $j(x, t)$ és la velocitat de la reacció electroquímica en la superfície de la partícula (amb $j > 0$ indicant la descàrrega de ions), que depèn de la posició x i del temps t , i F la constant de Faraday (96485 C/mol). La primera condició defineix que en el centre de la partícula el flux és nul. La segona condició especifica el flux de liti dins i fora de la superfície de la partícula (Rahn i Wang, 2013).

Se suposa que les partícules es distribueixen a través dels elèctrodes i es modelitzen com partícules intercalades en l'elèctrode en cada valor de x . Per tant, per cada x també hi ha una coordenada radial r corresponent a la partícula intercalada en aquest punt. Les anteriors equacions s'apliquen de forma contínua a través de cada elèctrode, donant a la concentració en fase sòlida una dependència espacial pseudo-bidimensional: $c_s(x, r, t)$. S'anomena model pseudo-bidimensional perquè les partícules adjacents no estan directament acoblades. En la Figura 4.2 s'esquematitza una cel·la d'ió liti per il·lustrar aquest concepte. Cal afegir que el model electroquímic depèn només de la concentració en la superfície de la partícula: $c_{s,e}(x, t) = c_s(x, R_s, t)$, on el subíndex "s, e" indica la interfície sòlid-electròlit (Smith, Rahn i Wang, 2007).

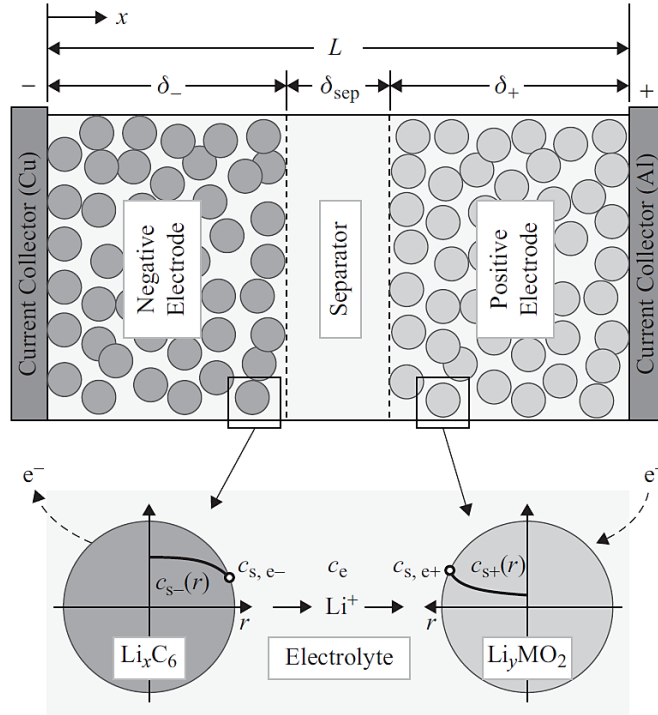


Figura 4.2. Model de cel·la d'ió de lit (Rahn i Wang, 2013).

4.1.2. Conservació de les espècies: fase electrolítica

L'electròlit transporta ions des de l'ànode fins al càtode. En una cel·la de liti, únicament l'ió (Li^+) participa en les reaccions anòdica i catòdica. Els ions s'insereixen o s'extrauen del material actiu depenent de la direcció del corrent per tal de mantenir l'electroneutralitat. L'equació de transport de ions per a bateries de liti que proposen Rahn i Wang (2013) és:

$$\varepsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} = D_e^{eff} \frac{\partial^2 c_e}{\partial x^2} + \frac{a_s(1 - t_+^0)}{F} j \quad \text{per a } x \in (0, L) \quad (\text{Eq. 4.4})$$

on $c_e(x, t)$ és la concentració de liti en la fase electrolítica, ε_e és la fracció volumètrica o porositat de la fase electrolítica, t_+^0 és el número de transferència del Li^+ respecte a la velocitat del solvent i a_s és l'àrea interfacial específica de les partícules de Li^+ , que es defineix com l'àrea superficial de material actiu per unitat de volum d'elèctrode i depèn de la morfologia de l'elèctrode, incloent porositat i mida de les partícules. Per a partícules esfèriques de material actiu que ocupen la fracció volumètrica de l'elèctrode ε_s , l'àrea superficial específica és $a_s = 3\varepsilon_s/R_s$. El valor de porositat ε_s varia en un rang de 0 a 1, sent 0 el corresponent a un elèctrode no porós. El coeficient de difusió efectiva es calcula a partir d'un coeficient de referència utilitzant la relació de Bruggeman $D_e^{eff} = D_e \varepsilon_e^p$, que explica la tortuositat que els ions Li^+ segueixen a través del medi porós i on p s'anomena coeficient de Bruggeman. Suposant que no hi ha partícules actives inserides en una matriu inactiva o aglutinants

inactius en l'elèctrode, és a dir, que l'electròlit està compost únicament de dues fases, sòlida i electrolítica, aleshores $\varepsilon_e = 1 - \varepsilon_s$.

Les condicions de contorn per aquesta equació diferencial parcial estableixen que en els col·lectors de corrent (extrems de la cel·la) no hi ha flux de ions (Rahn i Wang, 2013):

$$\left. \frac{\partial c_e}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial c_e}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (\text{Eq. 4.5})$$

4.1.3. Conservació de la càrrega: fase sòlida

Smith, Rahn i Wang (2007) descriuen la conservació de la càrrega electrònica en la fase sòlida de cada elèctrode mitjançant la llei d'Ohm:

$$\sigma^{eff} \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} - a_s j = 0 \quad \text{per a } x \in (0, L) \quad (\text{Eq. 4.6})$$

on $\phi_s(x, t)$ és el potencial elèctric en la fase sòlida, σ^{eff} és la conductivitat efectiva de la fase sòlida, avaluada a partir de la conductivitat d'un material actiu de referència σ com $\sigma^{eff} = \sigma \varepsilon_s^p$. La conductivitat de la fase sòlida depèn de la composició de l'elèctrode (per exemple, materials actius, càrregues conductores i aglutinant) i de la fabricació de l'elèctrode. La resistència de l'elèctrode és típicament molt més petita que la de l'electròlit perquè la fase sòlida consisteix en compostos metàl·lics de baixa resistència ($\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$) o carboni litiat (Li_xC_6).

La conductivitat s'assumeix constant en l'elèctrode negatiu i elèctrode positiu:

$$\sigma^{eff} = \begin{cases} \sigma_-^{eff}, & \text{si } 0 \leq x \leq \delta_- \\ \sigma_+^{eff}, & \text{si } \delta_- + \delta_{sep} \leq x \leq L \end{cases} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

Les condicions de contorn en els col·lectors de corrent són proporcionals al corrent aplicat:

$$\sigma_-^{eff} \left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right|_{x=0} = \sigma_+^{eff} \left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right|_{x=L} = \frac{I}{A} \quad (\text{Eq. 4.8})$$

on A és l'àrea de la placa de l'elèctrode i $I(t)$ és el corrent aplicat seguint el conveni de signes en el qual un corrent positiu descarrega la bateria (Rahn i Wang, 2013). Aquest corrent aplicat representa la variable independent del model. Les condicions de contorn en el separador estableixen un corrent elèctric igual a zero:

$$\left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right|_{x=\delta_-} = \left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right|_{x=\delta_- + \delta_{sep}} = 0 \quad (\text{Eq. 4.9})$$

4.1.4. Conservació de la càrrega: fase electrolítica

L'electròlit, igual que la fase sòlida, és conductor i la càrrega pot fluir, generalment sense una distribució uniforme. En elèctrodes porosos, la concentració de càrrega o el camp elèctric en la fase electrolítica és impulsada pel flux de corrent cap a i des de la fase sòlida. L'electròlit permet que les partícules carregades es difonguin, agregant un terme al model presentat per la fase sòlida. Els portadors de càrrega en aquest cas són ions, a diferència dels electrons que són els responsables de la càrrega en la fase sòlida. Com plantegen Legrand et al. (2013), la conservació de la càrrega en la fase electrolítica és:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\kappa^{eff} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\kappa_d^{eff} \frac{\partial \ln c_e}{\partial x} \right] + a_s j = 0 \quad \text{per } x \in (0, L) \quad (\text{Eq. 4.10})$$

on $\phi_e(x, t)$ és el potencial elèctric de la fase electrolítica, κ^{eff} és la conductivitat efectiva de l'electròlit i es calcula a partir de la relació de Bruggeman $\kappa^{eff} = \kappa \varepsilon_e^p$, on κ és la conductivitat de l'electròlit, i κ_d^{eff} és una constant de l'electròlit per a la difusió efectiva i es calcula com (Ramadass et al. 2004):

$$\kappa_d^{eff} = \frac{2RT\kappa^{eff}(t_+^0 - 1)}{F} \quad (\text{Eq. 4.11})$$

on R és la constant dels gasos ideals (8.314 J/mol·K). Substituint l'equació 4.11 a l'equació 4.10 queda com:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\kappa^{eff} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right] - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{2RT\kappa^{eff}(1 - t_+^0)}{F} \frac{\partial \ln c_e}{\partial x} \right] + a_s j = 0 \quad \text{per } x \in (0, L) \quad (\text{Eq. 4.12})$$

L'electròlit satura l'elèctrode negatiu, el separador i l'elèctrode positiu de la cel·la. Per tant, a diferència del potencial a la fase sòlida, que només es defineix en els elèctrodes porosos però no en el separador, el potencial de l'electròlit es defineix en tot el domini de la cel·la. Com l'electròlit no es connecta directament als col·lectors de corrent, el potencial només es produeix a través de la interacció amb el material actiu.

Es requereixen condicions límit per al potencial electrolític en els dos extrems del domini i en les interfícies d'elèctrode-separador. Seguint amb el plantejament de Rahn i Wang (2013), com el flux de corrent en els dos col·lectors de corrent és zero, aleshores les condicions de contorn són:

$$\left. \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (\text{Eq. 4.13})$$

Així mateix, com l'electròlit té la mateixa conductivitat en ambdós costats de la interfície del separador, aleshores existeix continuïtat de flux:

$$\left(-\kappa^{eff} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} + \kappa_d^{eff} \frac{\partial c_e}{\partial x}\right)\bigg|_{x=\delta_-} = \left(\kappa^{eff} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} + \kappa_d^{eff} \frac{\partial c_e}{\partial x}\right)\bigg|_{x=\delta_- + \delta_{sep}} \quad (\text{Eq. 4.14})$$

Les fórmules que relacionen els coeficients de difusió i la conductivitat amb els paràmetres fonamentals de les reaccions i l'electròlit són només aplicables a solucions infinitament diluïdes. Per electròlits concentrats, aquestes relacions poden no aplicar-se.

4.2. Cinètica de la reacció

Com ja s'ha explicat anteriorment, els elèctrodes de les bateries de liti són sòlids, porosos, que estan saturats amb l'electròlit en fase líquida/gel que transporta ions d'un elèctrode a un altre. Els electrons involucrats en les reaccions de l'elèctrode han de passar a través de la interfície elèctrode-electròlit. Aquesta interfície genera una resistència al pas dels electrons, creant un sobrepotencial que ha de ser superat per permetre la transferència de càrrega (Rahn i Wang, 2013). Aquest sobrepotencial η_{ct} degut a la transferència de càrrega es defineix en l'elèctrode positiu com (Bergveld, Kruijt i Notten, 2002):

$$\eta_{ct,p} = \phi_{s,p} - \phi_{e,p} - U_p \quad (\text{Eq. 4.15})$$

i en l'elèctrode negatiu com:

$$\eta_{ct,n} = \phi_{s,n} - \phi_{e,n} - U_n \quad (\text{Eq. 4.16})$$

on ϕ_s és el potencial de l'elèctrode, ϕ_e és el potencial de l'electròlit, U_p és el potencial d'equilibri termodinàmic de l'elèctrode positiu i U_n és el potencial d'equilibri termodinàmic de l'elèctrode negatiu. Aquest potencial d'equilibri U s'avalua en funció de la concentració de fase sòlida en la superfície de la partícula i el seu valor s'obté experimentalment. Per a reaccions anòdiques o d'oxidació, el corrent circula des de l'elèctrode a l'electròlit i $\eta_{ct} > 0$. Per a reaccions catòdiques o de reducció, el corrent flueix en la direcció oposada i $\eta_{ct} < 0$.

4.2.1. Equació de Butler-Volmer

Tal com apunten Smith, Rahn i Wang (2007), les quatre equacions diferencials en derivades parcials (EDPs) que descriuen les variables de camp $c_{s,e}(x,t)$, $c_e(x,t)$, $\phi_s(x,t)$ i $\phi_e(x,t)$ estan agrupades per l'equació cinètica electroquímica de Butler-Volmer:

$$j = i_o \left[e^{\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{ct}} - e^{\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta_{ct}} \right] \quad \text{per } x \in (0, L) \quad (\text{Eq. 4.17})$$

on $j(x, t)$ és la densitat de corrent de l'elèctrode (A/m^2), $i_o(x, t)$ és la densitat del corrent d'intercanvi (A/m^2), α_a és el coeficient de transferència de càrrega anòdica (adimensional), α_c és el coeficient de transferència de càrrega catòdica (adimensional), $\eta_{ct}(x, t)$ és el sobrepotencial (V), R és la constant dels gasos ideals i T és la temperatura en K. Convé ressaltar que la densitat de corrent és nul·la en les regions dels col·lectors de corrent i el separador.

La densitat del corrent d'intercanvi representa el corrent en cada un dels elèctrodes quan la cel·la està en equilibri, és a dir, quan el corrent net és zero. Per tant, no depèn de la velocitat, però sí de la composició de l'elèctrode (Callister i Rethwisch, 2016). Està relacionada amb la concentració en la superfície del sòlid i la concentració en l'electròlit segons:

$$i_o = k(c_e)^{\alpha_a} (c_{s,max} - c_{s,e})^{\alpha_a} (c_{s,e})^{\alpha_c} \quad \text{per } x \in (0, L) \quad (\text{Eq. 4.18})$$

on k és la constant de velocitat de reacció i $c_{s,max}$ és la concentració màxima de liti en la fase sòlida. Així mateix,

$$\alpha_a + \alpha_c = n \quad (\text{Eq. 4.19})$$

on n és el número d'electrons involucrats en la reacció. En el cas d'una bateria d'ió liti, $n = 1$. Atès que generalment $\alpha_a \approx \alpha_c$ (Rahn i Wang, 2013) es pot designar els coeficients de transferència de càrrega com α . Sabent que la funció sinus hiperbòlic és:

$$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad (\text{Eq. 4.20})$$

aleshores l'equació 4.17 es pot reescriure com (Northrop et al. 2011):

$$j = 2i_o \sinh\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta_{ct}\right) \quad (\text{Eq. 4.21})$$

D'altra banda, en l'equació de Butler-Volmer, j és impulsat per un sobrepotencial η_{ct} . Per a valor alts de η_{ct} (tant positius com negatius), un dels termes es pot menysprear. Per a valor alts de η_{ct} positius aleshores,

$$j \rightarrow j_n = i_o \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{ct,n}\right) \quad (\text{Eq. 4.22})$$

i la reacció anòdica predomina. Per a valors alts de η_{ct} negatius la reacció catòdica predomina:

$$j \rightarrow j_p = -i_o \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{ct,p}\right) \quad (\text{Eq. 4.23})$$

Aplicant el logaritme neperià a les equacions 4.22 i 4.23:

$$\eta_{ct,n} = \frac{RT}{\alpha_a F} \cdot \ln\left(\frac{j_n}{i_o}\right) \quad (\text{Eq. 4.24})$$

$$\eta_{ct,p} = -\frac{RT}{\alpha_c F} \cdot \ln\left(\frac{-j_p}{i_o}\right) \quad (\text{Eq. 4.25})$$

Aquestes aproximacions es coneixen amb el nom d'equació de Tafel.

Per a valors baixos de sobrepotencial η_{ct} , l'equació de Butler-Volmer es linealitz com:

$$\eta_{ct} = R_{ct} j \quad (\text{Eq. 4.26})$$

on R_{ct} és la resistència a la transferència de càrrega ($\Omega \cdot \text{m}^2$):

$$R_{ct} = \frac{RT}{nF i_o} \quad (\text{Eq. 4.27})$$

La Figura 4.3 mostra l'equació de Butler-Volmer (Eq. 4.17) i les aproximacions de Tafel de l'Eq. 4.24 i l'Eq. 4.25. Per a valors baixos de sobrepotencial η_{ct} , l'equació de Butler-Volmer és aproximadament lineal (Eq. 4.26). Per aquest exemple, el rang lineal és aproximadament de $\pm 50 \text{ mV}$.

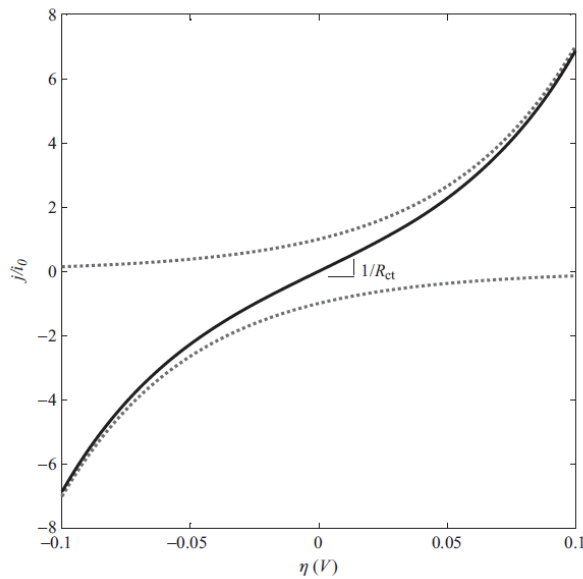


Figura 4.3. Aproximacions de Tafel (punts) i equació de Butler-Volmer (línia sòlida) per $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$ (Rahn i Wang, 2013).

4.2.2. Doble capa elèctrica

En la interfície elèctrode-electròlit, la càrrega elèctrica present a la superfície de l'elèctrode atraurà ions de càrrega oposada de l'electròlit. Com a resultat es formarà una doble capa elèctrica de gruix δ_H de l'ordre de nanòmetres (Rahn i Wang, 2013). Es crearà una diferència de potencial elèctric que variarà linealment, des del potencial de l'elèctrode ϕ_s fins al potencial de l'electròlit ϕ_e . Aquesta doble capa es coneix com la capa de Helmholtz i té una capacítància constant C_{dl} , que actua paral·lelament amb la resistència a la transferència de la càrrega, i és de l'ordre de $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (Bergveld, Kruijt i Notten, 2002). El model de la doble capa elèctrica s'esquematitza en la Figura 4.4:

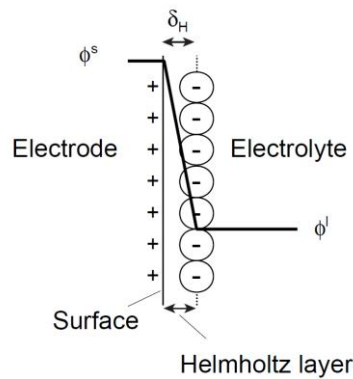


Figura 4.4. Model de la doble capa elèctrica en la interfície elèctrode-electròlit (Bergveld, Kruijt i Notten, 2002).

La doble capa elèctrica actua amb paral·lel a l'equació de Butler-Volmer. Segons Rahn i Wang (2013), produint un corrent i_{dl} igual a:

$$i_{dl} = C_{dl} \frac{\partial \eta_{ct}}{\partial t} \quad (\text{Eq. 4.28})$$

La majoria de models no integren la capacítància de doble capa perquè no és necessària considerar-la quan el sistema es troba en freqüències de mitjanes a baixes. No obstant això, moltes aplicacions com per exemple xarxes industrials, cel·les de combustible, generadors fotovoltaics, turbines eòliques o motors elèctrics estan controlats mitjançant reguladors d'alta dinàmica, amb un temps de resposta a un pas inferior a 10 ms. Per tant en aquests casos es requereix incloure en el model el fenomen de la capa elèctrica per calcular amb precisió els paràmetres del regulador i els marges d'estabilitat de sistema (Legrand et al. 2013).

4.2.3. Voltatge de la cel·la

El voltatge a través dels terminals de la cel·la és la diferència entre el potencial en el col·lector de corrent positiu i el col·lector de corrent negatiu (Smith, Rahn i Wang, 2007):

$$V(t) = \phi_s(L, t) - \phi_s(0, t) - \frac{R_f}{A} I(t) \quad (\text{Eq. 4.29})$$

on R_f és la resistència de contacte entre els col·lectors de corrent i els elèctrodes de la fase sòlida ($\Omega \cdot \text{m}^2$). Substituint les equacions 4.15 i 4.16 a l'Eq. 4.29, aleshores:

$$\begin{aligned} V(t) = & \phi_e(L, t) - \phi_e(0, t) + \eta_{ct}(L, t) - \eta_{ct}(0, t) + U_+ \left(c_{s,e}(L, t) \right) \\ & - U_- \left(c_{s,e}(0, t) \right) - \frac{R_f}{A} I(t) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 4.30})$$

4.2.4. Sobrepotencial

En aquest apartat s'explicarà en major profunditat el concepte de sobrepotencial. Segons Callister i Rethwisch (2016): "La variació del valor del potencial de cada elèctrode s'anomena polarització i la magnitud d'aquesta variació és el sobrepotencial". El voltatge de la cel·la és inferior al voltatge en circuit obert degut a la resistència interna de la bateria i les pèrdues de polarització que ocorren en cada elèctrode (Julien et al. 2016). El sobrepotencial η per tant és igual a:

$$\eta = V - U$$

on V és el potencial real de la cel·la i U el potencial d'equilibri o en circuit obert. Atès que el potencial en circuit obert es refereix a la intensitat de corrent nul·la, aleshores el sobrepotencial es defineix com el voltatge necessari per conduir corrent a través de la cel·la. El voltatge de la bateria V respecte al corrent de descàrrega subministrat per la bateria s'anomena corba de polarització. Gràficament (Figura 4.5), el sobrepotencial total η és la diferència entre la corba de potencial de la cel·la i el potencial reversible o d'equilibri, representat en la gràfica per les sigles OCV (en anglès, *Open Circuit Voltage*).

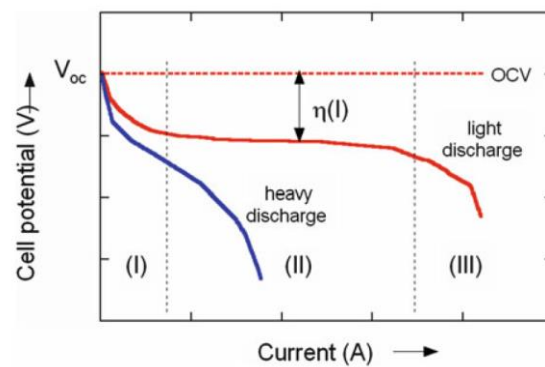


Figura 4.5. Corba típica de polarització pel voltatge de la bateria V respecte la I subministrada a través d'una càrrega (Julien et al. 2016).

Existeixen dos tipus de polarització que controlen la velocitat de les reaccions químiques:

- **Polarització per activació:** quan la velocitat de la reacció electroquímica està controlada per la cinètica dels elèctrodes. Preval a densitats de corrents mitjanes a baixes. El sobrepotencial d'activació (η_{ct}) prové de l'energia necessària per a superar la barrera d'activació de la reacció química. Està relacionat amb el procés de transferència de càrrega durant la reacció electroquímica. La dinàmica d'aquest procés es descriu mitjançant l'equació de Butler-Volmer.
- **Polarització per concentració:** quan la velocitat de reacció està limitada per la difusió en la dissolució. Preval a densitat de corrents molt altes, quan la reacció és molt ràpida i la concentració de l'espècie reactant s'aproxima a zero en la superfície de l'elèctrode. És causada per les diferències de reactius i productes a la superfície de l'elèctrode i a la major part de l'electròlit. Aquestes diferències s'associen al ràpid consum de reactants durant la reacció electroquímica en comparació amb la velocitat a la qual es poden difondre en l'elèctrode (Bergveld, Kruijt i Notten, 2002). La relació corrent-voltatge descrita a l'equació de Butler-Volmer només descriu el sobrepotencial d'activació η_{ct} , però no s'utilitza quan hi ha gradients de concentració a la cel·la. Per tal d'incloure l'efecte del sobrepotencial per difusió η_{dif} , s'ha de modificar l'equació de Butler-Volmer com segueix (Ovejas Benedicto, 2017; Bard i Faulkner, 2001):

$$j = i_0 \cdot \left\{ \frac{C_R}{C_R^*} \cdot e^{\frac{\alpha_a \cdot F}{R \cdot T} \eta_{dif}} - \frac{C_O}{C_O^*} \cdot e^{-\frac{\alpha_c \cdot F}{R \cdot T} \eta_{dif}} \right\} \quad (\text{Eq. 4.31})$$

on C_O i C_R són les concentracions de les espècies oxidades i reduïdes de la reacció, respectivament. El quocient entre C i C^* representa la raó entre la concentració en la superfície de l'elèctrode i en la fase electrolítica.

4.3. Temperatura de la cel·la

El rendiment i l'envelliment de les bateries depenen fonamentalment de la temperatura. Els processos de difusió s'alenteixen a baixes temperatures mentre que a altes temperatures, les reaccions secundàries es poden tornar dominants. Així mateix, les bateries poden exhibir fuites tèrmiques quan la temperatura augmenta ràpidament (taxes d'autoescalfament superiors a 10°C/min aproximadament), provocant que la bateria es cremi o exploti (Rahn i Wang, 2013).

4.3.1. Equació d'Arrhenius

El model ha d'incloure els efectes de temperatura per tal de predir el rendiment, la seguretat i l'envelliment. Alguns dels paràmetres utilitzats en la modelització de la bateria de liti depenen de la temperatura T , com les constants de velocitat cinètica i les propietats de transport. Per tal d'incloure la dependència d'aquestes propietats ψ amb la temperatura Rahn i Wang (2013) utilitzen l'equació d'Arrhenius:

$$\psi = \psi_{ref} \exp \left[\frac{E_{act}^{\psi}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (\text{Eq. 4.32})$$

on ψ_{ref} és el valor de la propietat d'estudi definida a una temperatura de referència $T_{ref} = 25^{\circ}\text{C}$ i E_{act}^{ψ} és l'energia d'activació (J/mol), que controla la sensibilitat a la temperatura de cada propietat.

4.3.2. Conservació de l'energia

- Temperatura de la cel·la en funció del temps i de l'espai

Kumaresan, Sikha i White (2008) modelitzen la temperatura amb dependència del temps i l'espai segons el següent balanç d'energia:

$$\rho_i c_{p,i} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda_i \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \dot{q}_{ohm} + \dot{q}_{rxn} + \dot{q}_{rev} \quad (\text{Eq. 4.33})$$

on ρ_i és la densitat del material en la regió i (kg/m^3), $c_{p,i}$ és la calor específica en la regió i ($\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$), λ_i és la conductivitat tèrmica mitjana de la regió i ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), $\dot{q}_{ohm}(x, t)$ és el flux volumètric de calor òhmica, $\dot{q}_{rxn}(x, t)$ és el flux volumètric de calor deguda a la reacció i $\dot{q}_{rev}(x, t)$ és el flux volumètric de calor entròpica reversible (W/m^3). La taxa de generació de calor òhmica té en compte la calor generada com a conseqüència del moviment dels ions de liti en la fase sòlida o la fase electrolítica. La taxa de generació de calor deguda a la reacció representa la calor generada a causa del flux iònic i els sobrepotencials, i la taxa de generació de calor entròpica reversible considera l'augment de calor

causat pel canvi d'entropia en l'estructura dels elèctrodes (Torchio et al. 2016). Aquesta equació s'aplica en els dominis de l'elèctrode positiu i elèctrode negatiu.

Northrop et al. (2011) presenten les expressions de les calors per a l'elèctrode positiu i negatiu com segueix:

$$\dot{q}_{ohm} = \sigma^{eff} \left(\frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right)^2 + \kappa^{eff} \left(\frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right)^2 + \frac{2RT\kappa^{eff}(1-t_+^0)}{F} \frac{\partial \ln c_e}{\partial x} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \quad (\text{Eq. 4.34})$$

$$\dot{q}_{rxn} = a_s j F \eta_{ct} \quad (\text{Eq. 4.35})$$

$$\dot{q}_{rev} = a_s j F T \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{T_{ref}} \quad (\text{Eq. 4.36})$$

Per a la regió del separador, el balanç energètic no contempla el flux de calor deguda a la reacció ni el flux de calor entròpica reversible:

$$\rho_i C_{p,i} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda_i \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \dot{q}_{ohm} \quad (\text{Eq. 4.37})$$

on \dot{q}_{ohm} s'expressa com:

$$\dot{q}_{ohm} = \kappa^{eff} \left(\frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right)^2 + \frac{2RT\kappa^{eff}(1-t_+^0)}{F} \frac{\partial \ln c_e}{\partial x} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \quad (\text{Eq. 4.38})$$

ja que no existeix cap potencial sòlid associat a la fase sòlida.

Cal afegir, que per descriure la dinàmica tèrmica de la cel·la, s'han de considerar dos dominis de la secció de la bateria que fins ara no s'havien estudiat: els col·lectors de corrent. Per consegüent, s'ha d'incorporar la següent equació addicional al model per cada col·lector:

$$\rho_i C_{p,i} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda_i \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \frac{I^2}{\sigma^{eff}} \quad (\text{Eq. 4.39})$$

Pel que fa a les condicions de contorn, en els dominis interns de la bateria (elèctrodes i separador) s'imposa que existeixi continuïtat de flux de calor i que els valors de temperatura en els límits del domini siguin iguals al del domini contigu. Amb relació als dominis dels col·lectors de corrent, les condicions de contorn estan lligades a la calor de convecció (Torchio et al. 2016):

$$-\lambda_z \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = h(T - T_{ref}) \quad (\text{Eq. 4.40})$$

$$-\lambda_a \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L} = h(T_{ref} - T) \quad (\text{Eq. 4.41})$$

on λ_z i λ_a és la conductivitat tèrmica mitjana de la regió de l'elèctrode positiu i negatiu, respectivament, i h és el coeficient de transferència de calor per a la convecció ($\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$).

- Temperatura de la cel·la en funció del temps

Rahn i Wang (2013) suposen el valor de T uniforme en tota la cel·la i es modelitza la dependència únicament amb el temps:

$$C_p \frac{dT}{dt} = -hA_s(T - T_\infty) + \dot{q}_i + \dot{q}_j + \dot{q}_c + \dot{q}_r \quad (\text{Eq. 4.42})$$

on A_s és l'àrea de la superfície de la cel·la exposada al medi de refredament convectiu –típicament aire– (m^2), T_∞ és la temperatura ambient (K), C_p és la capacitat calorífica de la cel·la (J/K), \dot{q}_i és la calor irreversible de la reacció electroquímica per unitat de temps, \dot{q}_j és la calor per efecte Joule per unitat de temps, \dot{q}_c és la calor entròpica reversible per unitat de temps i \dot{q}_r és la calor deguda a la resistència de contacte per unitat de temps (W).

La calor irreversible de la reacció electroquímica i la calor per efecte Joule $\dot{q}_i + \dot{q}_j$ es calcula en el domini unidimensional, sent A l'àrea de la placa:

$$\dot{q}_i + \dot{q}_j = A \int_0^L j(\phi_s - \phi_e - U) dx \quad (\text{Eq. 4.43})$$

La calor entròpica reversible es calcula com:

$$\dot{q}_c = \left(T \frac{\partial U}{\partial T} \right) |I| \quad (\text{Eq. 4.44})$$

on I s'expressa amb valor absolut perquè la calor sempre ha de ser un valor positiu.

La calor deguda a la resistència de contacte R_f entre els col·lectors de corrent i els elèctrodes s'obté com:

$$\dot{q}_r = I^2 \frac{R_f}{A} \quad (\text{Eq. 4.45})$$

4.4. Estat de càrrega (SOC)

Segons Smith, Rahn i Wang (2007), l'estat de càrrega (SOC) es pot definir per cada elèctrode en cada instant de temps utilitzant l'estequiometria θ , que es determina com:

$$\theta = \frac{c_{s,avg}(t)}{c_{s,max}} \quad (\text{Eq. 4.46})$$

on $c_{s,max}$ és la concentració màxima de ions liti en la fase sòlida i $c_{s,avg}(t)$ és la concentració mitjana de ions liti en la fase sòlida, que es calcula com:

$$c_{s,avg}(t) = \frac{1}{V_s} \int c_s(r, t) dV_s \quad (\text{Eq. 4.47})$$

on $V_s = 4\pi R_s^3/3$ i $dV_s = 4\pi r^2 dr$. En la pràctica, les cel·les no utilitzen la màxima capacitat per evitar una degradació ràpida de la cel·la, així que el valor de $c_{s,avg}(t)$ no assoleix mai el valor de concentració màxima de ions liti en la fase sòlida ni tampoc arriba a un valor nul (Plett, 2015). Per consegüent, es denoten com a $\theta_{0\%}$ i $\theta_{100\%}$ les estequiometries de referència en les quals l'estat de càrrega és del 0% i del 100%, respectivament. Les estequiometries de referència s'obtenen experimentalment i permeten calcular el SOC de cada elèctrode en cada instant de temps com:

$$SOC(t) = \frac{\theta - \theta_{0\%}}{\theta_{100\%} - \theta_{0\%}} \quad (\text{Eq. 4.48})$$

4.5. Envelliment

Les equacions matemàtiques presentades fins ara en aquest capítol s'utilitzen freqüentment en publicacions científiques per a modelitzar el comportament dinàmic de les bateries. En aquest apartat, en canvi, s'exposen diferents models de degradació de bateries, l'estudi dels quals començà recentment i en l'actualitat encara es troben en desenvolupament.

Existeixen dues categories principals de models d'envelliment per a les bateries d'ió liti (Safari et al. 2010). La primera recull models fenomenològics basats en la física, en els quals es considera explícitament una descripció detallada dels fenòmens d'envelliment en la cel·la. La capacitat de simular fàcilment l'envelliment sota diferents modes operatius i estudiar l'efecte d'un mecanisme d'envelliment en diferents aspectes del rendiment de la cel·la són alguns dels avantatges importants d'aquesta classe de models. No obstant això, tenen diversos inconvenients, com són la necessitat

d'un coneixement detallat dels processos d'envelliment i un temps de càlcul prolongat. La segona categoria dels models d'envelliment són els models empírics. La simplicitat en el desenvolupament del model sense la necessitat d'un coneixement detallat dels processos d'envelliment i la ràpida simulació són els avantatges. El principal inconvenient segons Ramadass et al. (2004) d'aquesta metodologia és la seva naturalesa específica. En altres paraules, les correlacions empíriques desenvolupades per a un tipus de cel·la de ions de liti de geometria específica i química concreta poden no complir-se per a una bateria d'unes altres característiques. Rahn i Wang (2013) afegeixen que la prova experimental del cicle a llarg termini i l'anàlisi forense *postmortem* de cel·les degradades és el millor mètode per a determinar el mecanisme d'envelliment d'una bateria específica, però és un procés, llarg, car i irreversible.

La degradació en les cel·les de ions de liti és causada per una gran quantitat de mecanismes físics i químics, que afecten els diferents components de les cel·les: els elèctrodes, l'electròlit, el separador i els col·lectors de corrent. Les diferents causes, velocitats i interdependències d'aquests mecanismes de degradació els fan extremadament complexos de modelitzar, de manera que la majoria dels models físics es centren només en els mecanismes predominants, com la formació i el creixement de la interfase sòlid-electròlit (SEI) o la pèrdua de contacte electrònic a causa de la ruptura de partícules actives (Birk et al. 2017).

L'estat de la vida útil en una bateria es caracteritza per la seva capacitat i impedància interna o resistència. A mesura que es realitza un cicle de la bateria, els elèctrodes i l'electròlit es degraden, la capacitat disminueix i la impedància augmenta. En l'actualitat, molts sistemes de gestió de bateries (en anglès *Battery Management System*, abreviatura de BMS) rastregen indicadors macroscòpics d'envelliment, com la disminució de la capacitat i el descens de la potència, però gairebé cap rastreja indicadors físics de l'envelliment, com el grau de creixement de la capa a la interfície sòlid-electròlit (SEI) de les partícules anòdiques o el grau de recobriment de liti en partícules anòdiques.

Segons Randall et al. (2012) la disminució de la capacitat es deu a dos factors principals: les reaccions químiques secundàries i l'estrès mecànic. Per acabar aquest capítol es tractaran els models existents per a modelitzar les reaccions químiques secundàries i l'estrès mecànic. En el capítol següent es relacionaran determinats mecanismes d'envelliment amb la disminució de la capacitat de la cel·la.

4.5.1. Reaccions secundàries

En aquesta secció es modelitzen les reaccions secundàries que degraden la capacitat primària de les bateries de liti, és a dir, aquelles reaccions que estan implicades en la formació de la pel·lícula SEI en l'elèctrode negatiu i de la capa passivant en l'elèctrode positiu.

El model de degradació proposat per Ramadass (2004) i Randall et al. (2012) en l'elèctrode negatiu considera el creixement continu de la pel·lícula SEI amb el nombre de cicles. D'acord amb Ramadass et al. (2004), la formació de la capa SEI és contínua. Proposen que la inserció de ions de liti en partícules de grafit durant la càrrega provoca un augment en el volum de la xarxa a causa d'un augment en l'espai entre els plans de grafit. La variació de volum condueix a l'estirament de la capa SEI, que té una flexibilitat limitada. Com a conseqüència pot arribar a fracturar-se, exposant més el carboni subjacent a l'electròlit i contribuint així a la formació de la SEI. D'aquesta manera es pot atribuir la pèrdua de liti en cicles continus a la formació contínua de la capa SEI. La seva anàlisi explicaria una pèrdua d'inventari de liti (LLI).

D'altra banda, Sikha, Popov i White (2004) modelitzen la disminució de la porositat de l'elèctrode negatiu a causa de la precipitació del producte d'aquesta reacció secundària, que obstrueix els porus de l'elèctrode negatiu. S'han proposat diversos mecanismes de reacció per a la reducció electroquímica de l'electròlit en l'elèctrode de carboni. La reacció secundària predominant que considera el seu model és la formació de la sal orgànica de liti $(CH_2OCOO Li)_2$ com a resultat d'un atac nucleofílic al carbonat d'etilè. Se suposa que aquesta reacció ocorre contínuament durant el cicle. La reacció global és:



El precipitat format es diposita dins dels porus de l'elèctrode de carboni, el que provoca la disminució de la porositat i bloqueja l'àrea superficial activa. Aquest fet condueix a una disminució de l'àrea superficial de l'elèctrode, i per tant explicaria una pèrdua de material actiu en l'elèctrode negatiu (LAM_{NE}), el que es tradueix en una pèrdua de capacitat.

Pel que fa a l'elèctrode positiu, Rahn i Wang (2013) consideren que els paràmetres de la pel·lícula passivant en la superfície de l'elèctrode positiu varien amb el nombre de cicles, però es manté el gruix de la pel·lícula constant. En conseqüència, descriuria una pèrdua de material actiu en l'elèctrode positiu (LAM_{PE}).

- Pèrdua d'inventari de liti (LLI)

Randall et al. (2012) proposen que la densitat de corrent total j_t referida a la superfície interfacial de l'elèctrode negatiu (A/m^2) està donada per la suma de la densitat de corrent d'intercalació referida a la superfície interfacial de l'ànode j_n i la densitat de corrent de la reacció secundària referida a la superfície interfacial de l'ànode j_s :

$$j_t = j_n + j_s \quad (\text{Eq. 4.50})$$

on j_n és calcula mitjançant l'equació cinètica electroquímica de Butler-Volmer:

$$j_n = i_o \left[e^{\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{ct,n}} - e^{\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta_{ct,n}} \right] \text{ per a } x \in (0, \delta_-) \quad (\text{Eq. 4.51})$$

i és deguda al sobrepotencial

$$\eta_{ct,n} = \phi_{s,n} - \phi_{e,n} - U_n - R_{film} j_t \quad (\text{Eq. 4.52})$$

on R_{film} és la resistència de la pel·lícula SEI referida a la interfície d'elèctrode-electròlit (Ωm^2). Ramadass et al. (2004) plantegen que la resistència de la pel·lícula SEI es calcula com:

$$R_{film} = R_{SEI}^0 + R_p(t) \quad (\text{Eq. 4.53})$$

essent R_{SEI}^0 la resistència inicial de la pel·lícula SEI que es produeix en el període de formació de la bateria i $R_p(t)$ la resistència dels productes formats durant la càrrega, que es defineix com:

$$R_p(t) = \frac{\delta_{film}}{\kappa_{SEI}} \quad (\text{Eq. 4.54})$$

on δ_{film} és el gruix de la pel·lícula SEI (m) i κ_{SEI} és la conductivitat iònica de la pel·lícula SEI [S/m]. Per a qualsevol nombre de cicle N, la resistència de la pel·lícula ve donada per:

$$R_{film}|_N = R_{film}|_{N-1} + R_p(t)|_N \quad (\text{Eq. 4.55})$$

Randall et al. (2012) modelitzen la variació del gruix de la pel·lícula en el temps com:

$$\frac{\partial \delta_{film}}{\partial t} = - \frac{M_{SEI}}{nF \rho_{SEI}} j_s \quad (\text{Eq. 4.56})$$

on M_{SEI} és la massa molecular mitjana dels compostos constituents de la capa SEI i ρ_{SEI} és la seva densitat mitjana.

La cinètica de la reacció secundària (reducció del solvent) es pot descriure amb l'equació cinètica electroquímica de Butler-Volmer modificada per tenir en compte l'efecte de la concentració:

$$j_s = i_{0,s} \cdot \left\{ \left(\frac{C_P}{C_P^*} \right) e^{\frac{\alpha_a F}{R \cdot T} \eta_{ct,s}} - \left(\frac{C_S}{C_S^*} \right) \left(\frac{C_{Li^+}}{C_{Li^+}^*} \right)^2 e^{\frac{-\alpha_c F}{R \cdot T} \eta_{ct,s}} \right\} \quad (\text{Eq. 4.57})$$

on $i_{0,s}$ és la densitat de corrent d'intercanvi de la reacció secundària, C_P i C_S són les concentracions de l'espècie oxidada i reduïda de la reacció secundària, respectivament, i C_{Li^+} és la concentració de ions liti. El quocient entre C i C^* representa la raó entre la concentració en la superfície de l'elèctrode

i en la fase electrolítica. D'altra banda, el sobrepotencial degut a la reacció secundària $\eta_{ct,s}$ s'expressa com:

$$\eta_{ct,s} = \phi_{s,n} - \phi_{e,n} - U_{ref} - R_{film}j_t \quad (\text{Eq. 4.58})$$

Randall et al. (2012) suposen U_{ref} igual a 0.4 V.

L'expressió cinètica pot reduir-se a una aproximació lineal o de Tafel depenent de les condicions de reacció. L'aproximació catòdica de Tafel podria usar-se si la reacció de reducció del dissolvent es considera irreversible. Així, l'expressió de velocitat per a la reacció secundària es converteix en (Randall et al. 2012):

$$j_s = -i_{0,s} \left(\frac{C_S}{C_S^*} \right) \left(\frac{C_{Li^+}}{C_{Li^+}^*} \right)^2 e^{\frac{-\alpha_c F}{R \cdot T} \eta_{ct,s}} \quad (\text{Eq. 4.59})$$

Per a taxes de càrrega i descàrrega baixes a moderades es pot suposar que no hi ha gaire variació en la concentració de ions de liti en solució. Així mateix, la concentració de ions de liti en la fase de solució, així com la concentració de dissolvent, poden no ser limitants perquè tingui lloc la reacció secundària, ja que estaran presents en excés. En base a aquestes suposicions, la cinètica catòdica de Tafel desenvolupada per la reacció secundària encara pot simplificar-se més si no es considera l'efecte de la concentració:

$$j_s = -i_{0,s} \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{ct,s}\right) \quad (\text{Eq. 4.60})$$

- Pèrdua de material actiu en l'elèctrode negatiu (LAM_{NE})

Sikha, Popov i White (2004) expliquen que la porositat de l'elèctrode negatiu es redueix gradualment durant la vida útil de la bateria degut a la reacció secundària, i ve descrit per la següent llei de velocitat:

$$\frac{\partial \varepsilon_{e,n}}{\partial t} = -\frac{a_{s,n} M_{SEI}}{nF \rho_{SEI}} \cdot j_s \quad (\text{Eq. 4.61})$$

on j_s es refereix a la densitat de corrent en la interfície elèctrode-electròlit, on M_{SEI} és la massa molecular mitjana dels compostos constituents de la capa passivant i ρ_{SEI} és la seva densitat mitjana. El valor del volum molar parcial del producte $\frac{M_{SEI}}{\rho_{SEI}}$ determina l'extensió del canvi de porositat dins de l'elèctrode durant la càrrega.

La capacitat de l'elèctrode negatiu disminueix amb el nombre de càrregues degut a la disminució de l'àrea de la superfície activa per unitat de material a causa de la precipitació del producte de la

reacció secundària. Aquesta disminució de la superfície activa per unitat de volum es descriu mitjançant la següent relació semi-empírica (Sikha, Popov i White, 2004):

$$a_{s,n} = a_{s,n}^0 \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_{e,n}^0 - \varepsilon_{e,n}}{\varepsilon_{e,n}^0} \right)^\xi \right] \quad (\text{Eq. 4.62})$$

on ξ és un paràmetre determinat experimentalment i representa la morfologia del producte format en la reacció secundària, $a_{s,n}^0$ i $\varepsilon_{e,n}^0$ són els valors inicials d'àrea superficial específica i porositat de l'elèctrode negatiu, respectivament.

Convé ressaltar que, a causa de la disminució de la porositat, la conductivitat efectiva de l'elèctrode negatiu i el coeficient de difusió efectiva disminuiran durant l'envelliment com es dedueix de les relacions de tipus Bruggeman.

- Pèrdua de material actiu en l'elèctrode positiu (LAM_{PE})

Es poden aplicar novament l'Eq. 4.61 i l'Eq. 4.62 per calcular la pèrdua de material actiu, però en aquest cas per l'elèctrode positiu. La porositat de la pel·lícula passivant en l'elèctrode positiu es redueix gradualment durant la vida útil del cicle utilitzant una llei de velocitat:

$$\frac{\partial \varepsilon_{e,p}}{\partial t} = - \frac{a_{s,p} M_{ps}}{n F \rho_{ps}} \cdot j_s \quad (\text{Eq. 4.63})$$

on M_{ps} és la massa molecular mitjana dels compostos constituents de la capa passivant i ρ_{ps} és la seva densitat mitjana.

La capacitat de l'elèctrode positiu disminueix amb el nombre de càrregues a causa de la disminució de l'àrea de la superfície activa per unitat de material per la precipitació del producte de la reacció secundària. Aquesta disminució de la superfície activa per unitat de material s'expressa com (Rahn i Wang, 2013):

$$a_{s,p} = a_{s,p}^0 \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_{e,p}^0 - \varepsilon_{e,p}}{\varepsilon_{e,p}^0} \right)^\beta \right] \quad (\text{Eq. 4.64})$$

on $a_{s,p}^0$ i $\varepsilon_{e,p}^0$ són els valors inicials d'àrea superficial específica i porositat de l'elèctrode positiu, respectivament, i β és un paràmetre experimental.

4.5.2. Estrès mecànic

Juntament amb la degradació química, la degradació mecànica també és un aspecte important de la disminució de la capacitat que sovint s'ignora en els models de predicció publicats sobre l'estat de

vida de les bateries. La degradació mecànica pot ser causada per tensions induïdes per la difusió com a resultat de canvis de volum durant la càrrega i descàrrega de la bateria. La capa externa de la partícula s'expandeix a mesura que s'insereix el liti, el que dóna com a resultat un diferencial de tensió entre les regions interna i externa de la partícula esfèrica. Aquest diferencial de deformació, que augmenta amb la taxa d'intercalació, genera tensió dins de la partícula. Si la tensió supera la tensió de fluència del material, la partícula es fracturarà. S'han publicat diversos articles en la literatura que tracten sobre tensions mecàniques.

Christensen i Newman (2006) han desenvolupat un model matemàtic que descriu l'expansió i contracció del volum, així com les distribucions de tensió que sorgeixen durant la inserció i extracció de liti en una partícula esfèrica de material actiu de l'elèctrode. L'elevada complexitat del model, més adequada per a experts en sistemes mecànics, així com el fet que no correlacionen la disminució de la capacitat de la cel·la o la pèrdua de material actiu amb l'estrès mecànic deriva en descartar el model matemàtic per a aquest treball.

D'altra banda, Sethuraman et al. (2012) mesuren les tensions i caracteritzen el dany per fatiga d'un elèctrode negatiu (grafit) d'una bateria d'ió liti. Les seves mesures proporcionen dades útils per quantificar la força impulsora del desgast mecànic que s'acumula en els elèctrodes després de cicles repetits. Els seus resultats poden utilitzar-se com a referència per calibrar models teòrics i computacionals que prediguin la tensió de l'elèctrode i l'evolució del dany, tanmateix no deriven en un model matemàtic útil per a aquest treball.

Finalment, Deshpande et al. (2012) descriuen un model semi-empíric de la degradació mecànica i química combinada dels elèctrodes en la càrrega i descàrrega de la bateria. Ells proposen que les tensions induïdes per difusió provoquen que les esquerdes preexistents en les superfícies dels elèctrodes creixin gradualment al durant el ciclatge. Com a conseqüència, hi ha una major superfície de l'elèctrode exposada, fet que condueix a un creixement de la pel·lícula SEI en les superfícies dels elèctrodes. A causa del consum de liti en la formació de la interfase sòlid-electròlit, la pèrdua de capacitat irreversible continua augmentant amb el ciclatge. En el seu estudi, proporcionen un model matemàtic simple, basat en la formulació de la Llei de París de fatiga mecànica per descriure el creixement de les esquerdes en combinació amb la degradació química per explicar la vida útil de la bateria. L'únic inconvenient és que al tractar-se d'un model semi-empíric, requereix de paràmetres experimentals propis de cada bateria. Així mateix, tampoc descriu la pèrdua de capacitat deguda a la pèrdua de material actiu.

En resum, com no s'ha trobat cap model matemàtic útil per a descriure l'estrès mecànic quedarà en segon pla, modelitzat implícitament en el model de les reaccions secundàries, ja que les esquerdes formades en l'elèctrode i que són la causa del creixement continu de la capa passivant, són

conseqüència de l'estrès mecànic. Faltarà incloure, per tant, la pèrdua de material actiu a causa de la fracturació de les partícules.

5. Implementació en Matlab®

En aquest capítol s'implementa el model electroquímic presentat en el capítol 4 utilitzant el *software* Matlab® per simular una cel·la d'ió liti. S'ha escollit el llenguatge de programació Matlab ja que és el més utilitzat per investigadors per al desenvolupament i l'avaluació de diferents algorismes d'identificació, estimació i control. Matlab disposa del major nombre d'eines per implementar la més àmplia varietat d'algorismes i posseeix la màxima flexibilitat a l'hora d'avaluar-los a través de simulacions i experiments (Torchio et al. 2016).

El model pseudo-bidimensional (P2D) de cel·la d'ió liti, basat en la teoria d'elèctrodes porosos, està format per un sistema d'equacions en derivades parcials (PDE) i un conjunt d'equacions algebraiques estretament acoblades i altament no lineals. En matemàtiques es coneix com a *partial differential algebraic equation* (PDAE). Per tal de simplificar el model, el conjunt de PDAE s'ha de reformular com un conjunt d'equacions diferencials algebraiques (DAE), que consisteixen en una equació diferencial ordinària (ODE) i una equació algebraica que es satisfan simultàniament. No obstant això, la reformulació del model és altament complexa perquè s'ha d'aconseguir que sigui eficient per computar i numèricament estable per a una àmplia gamma de paràmetres de bateria i condicions d'operació. Per aquest motiu s'ha decidit utilitzar el programari *Li-ION SIMulation BAttery Toolbox* (abreviat "LIONSIMBA"), un codi de Matlab amb llicència MIT disponible gratuïtament per a la simulació, disseny i control de bateries d'ió liti. Aquest *software* implementa numèricament el model P2D i computa la seva resolució a partir del mètode de volums finits (FVM). Atès que la versió més actual d'aquest codi (versió 2.1) no permet encara reproduir el ciclat continuat d'una bateria ni simular els mecanismes de degradació explicats en l'apartat 4.5.1, aquesta tesi incorporarà en el programari un conjunt de funcions i *scripts* que ho possibilitin. Per tal d'implementar-ho serà necessari dominar i comprendre de forma exhaustiva el programari LIONSIMBA.

5.1. Codi LIONSIMBA

LIONSIMBA és un programari gratuït basat en Matlab distribuït amb una llicència MIT, una llicència lliure de programari original del *Massachusetts Institute of Technology* (MIT). Aquest *software* proporciona un conjunt de funcions Matlab totalment personalitzables i adequades per simular el comportament dinàmic de les bateries d'ió liti. Aquestes funcions estan disponibles gratuïtament a la pàgina web <http://sisdin.unipv.it/labsisdin/lionsimba.php>. El paquet està dotat amb els paràmetres experimentals de la bateria determinats per Northrop et al. (2011).

Torchio et al. (2016), creadors del codi LIONSIMBA, descriuen en l'article el procediment detallat per a la implementació numèrica del model P2D. Així mateix, també implementen dos models

aproximat per a la difusió en fase sòlida, en els quals s'elimina la pseudo-segona dimensió per reduir la complexitat computacional. Les condicions de contorn les deriven a partir del seu significat físic i aborden amb especial atenció les condicions en les interfícies de les diferents seccions de la bateria. Utilitzant el codi LIONSIMBA realitzen un conjunt de simulacions per demostrar la seva alta estabilitat numèrica en diferents escenaris d'operació. L'efectivitat i fiabilitat de LIONSIMBA d'aquestes simulacions queda verificada amb els resultats obtinguts utilitzant el *software* comercial COMSOL MultiPhysics®, entre d'altres. Els resultats d'aquesta publicació demostren la promesa del marc proposat amb un programari basat en Matlab fiable, eficient i de lliure accés per a la simulació del model P2D.

5.1.1. Model de la bateria

En la publicació de Torchio et al. (2016) es pot comprovar que el model matemàtic de bateria que utilitza LIONSIMBA coincideix amb el model tèrmic i electroquímic presentat en el capítol 4 d'aquesta tesi tret dels següents aspectes:

- No inclou en la seva totalitat els mecanismes d'envelliment.
- No considera el fenomen de la doble capa elèctrica.
- No contempla la polarització per concentració.
- No considera la resistència de contacte entre els col·lectors de corrent i els elèctrodes de fase sòlida per al càlcul del voltatge de cel·la (Eq. 4.29).
- Descarta una de les condicions de contorn de la conservació de la càrrega en la fase electrolítica (Eq. 4.14). Atès que només les diferències potencials són mesurables, la condició de contorn que estableix és que el potencial ϕ_e és nul a l'extrem de l'elèctrode negatiu.
- Consideren que el coeficient de difusió efectiva de la fase electrolítica és funció de la concentració de l'electròlit i de la temperatura, així que el terme D_e^{eff} entra dins de la integral espacial en l'Eq. 4.4.

Convé ressaltar que, a més d'utilitzar la llei de Fick per descriure la difusió a l'interior de les partícules de la fase sòlida, el model presenta l'opció d'utilitzar dos models d'aproximació polinòmica per eliminar la pseudo-segona dimensió i reduir així la càrrega computacional. L'elecció del model de difusió en fase sòlida ha de ser cautelosa, ja que els models aproximats comporten una disminució de la precisió en escenaris que comprenen una alta taxa de càrrega o descàrrega, o simulacions de temps curt.

5.1.2. Implementació numèrica

La majoria dels mètodes numèrics per als algorismes d'estimació i control requereixen que el model es formuli en termes de EDAs en lloc de PDAEs. Es poden utilitzar diferents mètodes numèrics per

aconseguir aquest objectiu. El procés de reformulació de PDAEs a EDAs es porta a terme mitjançant la discretització del domini espacial (en aquest cas, el domini espacial x), i deixant el temps com una variable contínua. D'aquesta manera les solucions obtingudes seran discretes, en uns nodes concrets de la bateria i per a uns instants de temps determinats.

La formulació del mètode de volums finits, la discretització de les equacions de govern i la implementació de les condicions de contorn i d'interfície s'aborda en l'article de Torchio et al. (2016). En termes generals, el mètode de volums finits (FVM) s'ha escollit per a discretitzar el model reformulant el conjunt d'equacions de govern. Atès que totes les incògnites del model són funcions de les variables t i x , s'aborda el desenvolupament d'un model unidimensional FVM. Per dur a terme correctament el procés de discretització, es defineix una estructura de malla subdividint el domini espacial en volums no superposats amb nodes centrats geomètricament (Figura 5.1). Així mateix, el FVM es complementa amb la mitjana harmònica (HM) per a tractar possibles discontinuïtats en diferents seccions de la cel·la: a raó dels canvis en les propietats dels materials a través de la bateria, es requereixen condicions d'interfície per a garantir la continuïtat de la solució. Afegir que, per tal de recuperar els valor de les incògnites en els contorns dels volums de control s'empren tècniques d'interpolació lineal.

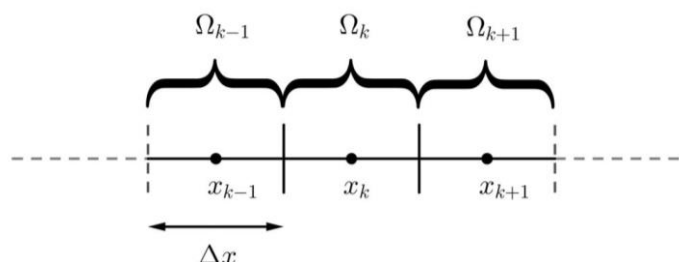


Figura 5.1. Malla unidimensional del mètode de volums finits.

5.1.3. Descripció del codi

Per començar, s'enumeren els requisits del *software* i com obtenir-los:

- SUNDIALS 2.6.2. Es pot descarregar a la pàgina de SUNDIALS <<https://computing.llnl.gov/projects/sundials>>. SUNDIALS (*the SUite of Nonlinear and Differential/Algebraic equation Solvers*) és un paquet que s'implementa amb l'objectiu de proporcionar integradors de temps robustos i *solvers* no lineals que es puguin incorporar fàcilment en els codis de simulació existents. En concret, el codi LIONSIMBA utilitza el *solver* IDA per tal de resoldre el conjunt d'equacions diferencials algebraiques (EDAs) amb un convenient equilibri entre precisió i temps computacional.
- CasADi 3.1. Es pot descarregar a la següent pàgina de *GitHub* <<https://github.com/casadi/casadi/wiki/InstallationInstructions>>. CasADi proporciona suport al procés d'integració del model P2D i accelera la simulació significativament gràcies a

l'aplicació de variables simbòliques i rutines molt eficients per a l'avaluació de derivades analítiques.

Una vegada s'han descarregat els dos programes, s'hauran d'agregar a la carpeta arrel de LIONSIMBA.

Instal·lació

Per instal·lar LIONSIMBA, la carpeta arrel i les seves subcarpetes han d'agregar-se a la ruta de Matlab. Al configurar el directori de treball actual de Matlab com la carpeta arrel de LIONSIMBA, s'ha de realitzar aquesta acció des de l'ordre de Matlab:

```
>> addpath (genpath (pwd))
>> savepath
```

Estructura de LIONSIMBA

Els arxius de LIONSIMBA estan organitzats en diferents carpetes:

LIONSIMBA Root Folder

- *User's Manual_2018.pdf*
- *battery_model_files*
 - *external_functions*
 - *interpolation_scripts*
 - *numerical_tools*
 - *P2D_equations*
 - *simulator_tools*
- *example_scripts*
- *Parameters_init.m*
- *startSimulation.m*

Per començar, els creadors del codi proporcionen a l'usuari un breu manual per a la instal·lació i l'ús de LIONSIMBA *Toolbox* en el document *User's Manual_2018.pdf*. Seguidament, en la carpeta "battery_model_files" es troben diferents arxius. A l'arxiu "external_functions" es troben les funcions externes personalitzables del simulador que s'utilitzaran com a variables d'entrada. A "interpolation_scripts" s'ubiquen les funcions per a interpol·lar les diferents propietats a partir de la mitjana harmònica. A la carpeta "numerical_tools" es troben els arxius necessaris per a la precomputació de les matrius emprades per a calcular les derivades numèriques. Dins de la carpeta "P2D_equations" s'ubiquen les funcions que descriuen les equacions de govern del model. L'usuari pot trobar els *scripts* que permeten la personalització de la dinàmica electroquímica de la cel·la d'ió liti. Finalment, en l'arxiu "battery_model_files" s'ubica la carpeta "simulator_tools" on estan les funcions addicionals del simulador. La carpeta "example_scripts" conté *scripts* d'exemple per a què

l'usuari aprengui a utilitzar les diferents eines que proporciona el simulador. Aquests exemples constitueixen els arxius de Matlab necessaris per reproduir les simulacions presentades en l'article de Torchio et al. (2016). El conjunt de paràmetres utilitzats per a la simulació es defineixen en l'arxiu *Parameters_init.m*. Per últim, la funció *startSimulation.m* executa el codi LIONSIMBA.

Execució de la simulació

Per començar la simulació, l'usuari ha de fer una crida a la funció *startSimulation* des de la línia d'ordres de Matlab. Aquesta funció, després de verificar la presència de tots els elements necessaris per a la simulació, l'executa. La sortida serà una estructura que contindrà totes les solucions de les variables dependents del model i altres paràmetres.

La funció *startSimulation* requereix 5 entrades:

```
>> results = startSimulation(t0,tf,initialState,InputDensity,param)
```

on *t0* (s) és el temps inicial de la simulació i *tf* (s) és el temps final de la simulació. L'entrada *initialState* és l'estructura que fa referència a l'estat inicial de la cel·la. Si està buida ([]), el simulador començarà a partir de Condicions Inicials Consistents (CICs) d'acord amb els paràmetres de la bateria. L'entrada *InputDensity* (A/m²) o (W/m²) és la variable d'entrada del model matemàtic i pot referir-se a densitat de corrent o potència aplicada. Si el valor de *InputDensity* és positiu, la bateria es carrega, mentre que si és negatiu es descarrega. Finalment *param* és el conjunt de paràmetres que defineixen la cel·la (si és buit s'utilitza els paràmetres de l'arxiu *Parameters_init.m*). Aquesta variable de Matlab és de tipus *cell array* (arranjament de cel·les). Pot estar formada per una única cel·la, que representa una cel·la d'ió liti, o bé pot estar formada per una matriu de cel·les, que representa un conjunt de cel·les d'ió liti connectades en sèrie i que formen una bateria. Cada cel·la de la matriu és interpretada pel simulador com una cel·la d'ió liti amb els seus propis paràmetres.

La simulació finalitza si es compleix una condició de parada particular o quan s'assoleix el temps final de simulació especificat per l'usuari (*tf*). Les condicions d'aturada particular de la simulació es comproven en cada pas d'integració mitjançant la funció *checkSimulationStopConditions*, ubicada a la carpeta "simulator_tools". Els estats definits són superar el voltatge de tall, superar el valor de SOC mínim o màxim, assolir el valor màxim de temperatura permès o arribar al valor de saturació de concentració de liti en la superfície de les partícules.

Paràmetres configurables

L'arxiu *Parameters_init.m* conté els paràmetres utilitzats per a caracteritzar tant la cel·la d'ió liti com la configuració del simulador. El *script* original comprèn els paràmetres experimentals extrets de Northrop et al. (2011), que defineix una cel·la d'ió liti LCO, on l'espècie química LiPF₆ constitueix la sal

de l'electròlit, i els seus col·lectors de corrent positiu i negatiu són d'alumini i de coure, respectivament. En executar aquest fitxer, es retorna una estructura Matlab emmagatzemada en la variable "param", que s'utilitzarà posteriorment en l'execució de la simulació. Certament, l'arxiu de Matlab *Parameters_init.m* està format únicament per una funció, la variable d'entrada de la qual és el percentatge de SOC inicial de la bateria. Si quan es crida la funció no s'especifica l'estat de la càrrega, aleshores es defineix automàticament un valor de SOC igual a 85%.

En la seqüència de comandes *Parameters_init.m* és possible escollir entre 5 modes d'operació:

- Densitat de corrent d'entrada constant (mode predeterminat)
- Densitat de potència d'entrada constant
- Voltatge constant
- Densitat de corrent d'entrada variable
- Densitat de potència d'entrada variable

Si es tria el primer mode operatiu, el valor de l'entrada *InputDensity* s'usarà com una densitat de corrent fixa aplicada a la bateria durant tota la simulació de t_0 a t_f . El segon mode operatiu estableix el valor de la potència d'entrada a *InputDensity*, deixant el corrent i el voltatge de la simulació com a variables de sortida del model. Si es selecciona el mode de voltatge constant, el simulador aplicarà a la bateria un perfil de corrent variable que mantindrà el voltatge constant establert en els paràmetres. En aquest mode, l'entrada *InputDensity* no s'utilitza i únicament són possibles les simulacions de cel·les individuals. En el cas d'un perfil de corrent d'entrada variable, el simulador no utilitzarà tampoc el valor de l'entrada *InputDensity*, sinó que obtindrà el valor de la densitat de corrent aplicada a través del script *getInputCurrent.m* (dins la carpeta "external_functions"). Finalment, si es selecciona el mode operatiu "Potència d'entrada variable", el simulador utilitzarà el perfil de potència descrit en l'arxiu *getInputPowerDensity.m* (dins la carpeta "external_functions").

LIONSIMBA permet a l'usuari triar entre tres models diferents per a la difusió en fase sòlida, com s'especifica en la secció 5.1.1. L'elecció del model de difusió en fase sòlida es pot establir canviant el valor del paràmetre *SolidPhaseDiffusion* dins dels *Parameters_init.m*. En la seqüència d'ordres *Parameters_init.m* també és possible decidir si s'inhabilita o s'habilita la dinàmica tèrmica. En aquest darrer cas es pot escollir entre una simulació que considera la temperatura de la cel·la en funció del temps i de l'espai o una simulació que aplica un model de temperatura depenent exclusivament del temps.

Els paràmetres que es defineixen a *Parameters_init.m* són tots aquells coeficients presentats en el capítol 4 i aquells paràmetres relacionats amb el període de càrrega i descàrrega com són el voltatge de tall, el SOC de tall, els límits estequiomètrics per ambdós elèctrodes i la temperatura màxima que

pot assolir la cel·la durant l'operació. Així mateix, també s'especifica la geometria de la cel·la i el valor del voltatge en el cas que es seleccioni el mode operatiu de la bateria "Voltatge constant".

Pel que fa a la implementació numèrica, el codi permet a l'usuari escollir el mètode de càlcul pels valors de propietats en els extrems de la bateria: considerant el centre del volum de control o emprant una tècnica d'interpolació. Així mateix també és possible definir el nombre de volums de control desitjats per a discretitzar cada domini, així com la tolerància del *solver* *IDA* o el pas d'integració, que per defecte és de 0.5 s.

Scripts configurables

A més dels paràmetres, es poden modificar alguns *scripts* per a satisfer les necessitats de la simulació. Per consegüent, és possible personalitzar les funcions utilitzades per al càlcul dels coeficients de difusió en l'electròlit, les conductivitats de l'electròlit, etc. per tal d'estudiar diferents químiques i diferents tipus de cel·les d'ió liti. Els *scripts* editables es troben allotjats entre la carpeta "external_functions" i la carpeta "P2D_equations", i es detallen a continuació:

- *electrolyteDiffusionCoefficients.m*: conté la fórmula analítica que proporciona els valors dels coeficients de difusió de la fase electrolítica.
- *electrolyteConductivity.m*: conté la fórmula analítica que proporciona els valors dels coeficients de conductivitat de l'electròlit.
- *openCircuitPotential.m*: conté la fórmula analítica que proporciona els valors de potencial en circuit obert dels elèctrodes.
- *reactionRates.m*: conté el codi que computa el coeficient de velocitat de reacció per al càlcul de flux iònic.
- *solidPhaseDiffusionCoefficients.m*: conté el codi que calcula els coeficients de difusió de la fase sòlida.
- *getInputCurrentDensity.m*: conté el codi que descriu analíticament un perfil variable de la densitat de corrent. L'usuari pot implementar la seva pròpia funció genèrica lineal o no lineal en funció del temps.
- *getInputPowerDensity.m*: conté el codi que descriu analíticament un perfil variable de la densitat de potència. L'usuari pot implementar la seva pròpia funció genèrica lineal o no lineal en funció del temps.

Les fórmules analítiques per al càlcul dels diferents coeficients que hi ha per defecte en el codi LIONSIMBA s'han obtingut de la bateria d'ió liti presentada a Northrop et al. (2011).

Resultats

Al finalitzar la simulació, es retorna una estructura de dades. Aquesta estructura contindrà tots els resultats relacionats amb la bateria particular definida. Seran valors discrets emmagatzemats en

tantes files com instants de temps i tantes columnes com nombre de volums de control. Si es simulen diverses cel·les, l'índex i s'utilitza per accedir a les dades de la i -èsima cel·la. A continuació es detallen les variables de sortida més significatives:

- results.Phis { i }: potencial de la fase sòlida (V)
- results.Phie { i }: potencial de la fase electrolítica (V)
- results.ce { i }: concentració de ions liti a l'electròlit (mol/m^3)
- results.cs_surface { i }: concentració de ions liti a la superfície de l'elèctrode (mol/m^3)
- results.cs_average { i }: concentració mitjana de ions liti en l'elèctrode (mol/m^3)
- results.time { i }: temps de simulació interpolada (s)
- results.ionic_flux { i }: flux iònic degut a la reacció d'intercalació ($\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$)
- results.SOC { i }: estat de càrrega (SOC)
- results.Voltatge { i }: voltatge de cel·la (V)
- results.Temperature { i }: temperatura de la cel·la (K)
- results.Qrev { i }: taxa de generació de calor reversible (W/m^3)
- results.Qrxn { i }: taxa de generació de calor de reacció (W/m^3)
- results.Qohm { i }: taxa de generació de calor òhmica (W/m^3)
- results.R_int { i }: resistència interna ($\Omega\cdot\text{m}^2$)
- results.Up { i }: potencial en circuit obert de l'elèctrode positiu (V)
- results.Un { i }: potencial en circuit obert de l'elèctrode negatiu (V)
- results.eta_p { i }: sobrepotencial de l'elèctrode positiu (V)
- results.eta_n { i }: sobrepotencial de l'elèctrode negatiu (V)
- results.initialState { i }: estructura formada pels valors de cada variable en l'últim instant de temps de la simulació

Convé ressaltar, que el simulador computa el valor de resistència interna (R_{int}) com la diferència entre el voltatge de la cel·la i la variació de potencial en circuit obert dividit entre la densitat de corrent aplicada (J):

$$R_{int} = \left| \frac{(\phi_{s,p} - \phi_{s,n}) - (U_p - U_n)}{J} \right| \quad (\text{Eq. 5.1})$$

5.2. Ampliació del codi LIONSIMBA

La versió 2.1 del codi LIONSIMBA incorpora una versió *beta* del model d'envelliment, que per defecte està inhabilitada en la simulació. Aquesta tesi pretén depurar el codi i ampliar el model de degradació de la bateria utilitzant les equacions presentades en l'apartat 4.5. D'aquesta manera es podrà determinar la pèrdua de capacitat de la bateria i s'estudiarà si es pot relacionar amb la generació d'entropia irreversible.

D'entrada, es detallen quines característiques d'envelliment inclou actualment el codi LIONSIMBA. El simulador és capaç únicament de modelitzar la pèrdua d'inventari de liti. En funcions internes del programari, es computen totes les equacions presents en la secció "Pèrdua d'inventari de liti (LLI)" de l'apartat 4.5.1 d'aquesta tesi. En l'arxiu *Parameters_init.m* del codi es defineix el valor de la resistència inicial de la pel·lícula SEI (R_{SEI}^0), la massa molecular mitjana dels compostos constituents de la capa SEI (M_{SEI}), la conductivitat iònica de la pel·lícula SEI (κ_{SEI}), la densitat de corrent d'intercanvi de la reacció secundària ($i_{0,s}$) i el valor del potencial en circuit obert per a la reacció secundària (U_{ref}). Els valors dels paràmetres que hi ha per defecte en el codi LIONSIMBA s'obtenen de Santhanagopalan et al. (2006). La densitat mitjana dels compostos constituents de la capa SEI (ρ_{SEI}) s'assumeix que és igual a la densitat de l'elèctrode negatiu. Si s'habilita el mode d'envelliment en el simulador, els resultats que retornarà el programa inclouran també les següents variables:

- results.side_reaction_flux { i } : flux iònic degut a la reacció secundària j_s (mol/(m²s))
- results.film { i } : resistència de la pel·lícula SEI formada durant la càrrega R_p ($\Omega \cdot m^2$)

Partint d'aquesta base, aquest treball implementarà en el codi LIONSIMBA les equacions electroquímiques que descriuen la pèrdua de material actiu en l'elèctrode negatiu (LAM_{NE}) i positiu (LAM_{PE}) presentades en l'apartat 4.5.1 d'aquesta tesi. Així mateix, s'afegirà també la possibilitat de ciclar contínuament la bateria, ja que fins ara el simulador només permetia una única càrrega o descàrrega. Integrant aquesta darrera característica es podrà estudiar la pèrdua de capacitat de la bateria amb el nombre de cicles, és a dir, es podrà simular l'efecte del seu envelliment. Encara més, es podrà estudiar com relacionar la generació d'entropia irreversible amb la pèrdua de capacitat de la bateria.

L'ampliació del codi es realitzarà a partir de la creació de funcions i *scripts* de Matlab externs al simulador per tal de conservar el codi original. Aquestes funcions i *scripts*, que es poden trobar en l'Annex A, s'hauran d'agregar a la carpeta arrel de LIONSIMBA a fi d'utilitzar-los.

5.2.1. Ciclat

El cicle d'una bateria es defineix com la càrrega i descàrrega completa d'una bateria. Com el simulador només admet una única càrrega o una única descàrrega, per realitzar un cicle de bateria s'haurà d'executar dues vegades la simulació, una per carregar la bateria completament i l'altre per descarregar-la completament, és a dir, s'haurà de cridar dues vegades la funció *startSimulation*. L'estat inicial de la bateria (*initialState*) en la primera crida de la funció estarà buit, però en la segona execució, l'estat inicial correspondrà a l'estat final de la bateria quan finalitzi la primera simulació, és a dir, l'estat final de la càrrega. Seguint amb aquest algorisme, serà possible ciclar la bateria un nombre de cicles indefinits cridant a la funció *startSimulation* successivament i definint com a condicions inicials l'estat final de la bateria en l'anterior simulació.

5.2.2. Pèrdua de capacitat

El model electroquímic presentat en el capítol 4 s'amplia per analitzar el descens de capacitat de la bateria d'ió liti.

Segons Rahn i Wang (2013), la capacitat Q d'un elèctrode en una bateria d'ió liti és proporcional al gruix de l'elèctrode δ , la seva àrea A , la porositat ε_e , la concentració màxima de liti c_{smax} i l'estequiometria de referència $\theta_{100\%}$ i $\theta_{0\%}$.

$$Q = \delta \cdot A \cdot \varepsilon_e \cdot F \cdot c_{smax} \cdot [\theta_{100\%} - \theta_{0\%}] \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Per tal que disminueixi la capacitat, un o més d'aquests paràmetres han de disminuir. El gruix i l'àrea de l'elèctrode són paràmetres geomètrics que s'assumiran constants. La concentració màxima de liti és una propietat de la química de l'elèctrode i és invariant. Aquest raonament deixa a la porositat i l'estequiometria com els paràmetres més possiblement responsables de la disminució de la capacitat. Els canvis en l'estequiometria estan associats amb la pèrdua d'inventari de liti. Altrament, un canvi en la porositat està associat amb la pèrdua de material actiu.

Ramadass et al. (2004) desenvolupen un primer model que descriu la disminució de la capacitat en bateries d'ió liti. Si el liti ciclable a la cel·la es redueix a causa de reaccions secundàries, l'equilibri de capacitat canvia de manera irreversible i el grau d'inserció de liti en ambdós elèctrodes durant el cicle de la cel·la canvia. El seu model considera les següents suposicions:

1. La reacció ocorre només durant la càrrega de la cel·la. A causa que la relació entre la capacitat de càrrega i descàrrega roman propera al 100%, seria una suposició vàlida no considerar cap reacció secundària o descens de la capacitat durant la descàrrega.
2. Suposa que la reacció secundària és irreversible.
3. No considera la reacció de sobrecàrrega (la deposició de liti no està modelitzada).

Ramadass et al. (2004) proposen que l'estimació de la pèrdua de capacitat Q_s a causa de la reacció secundària sobre l'elèctrode negatiu per qualsevol nombre de cicle N pot avaluar-se integrant respecte el temps la densitat de corrent associada a la reacció secundària j_s en la superfície de l'elèctrode negatiu:

$$Q_s = - \int_0^t j_s A dt \quad (\text{Eq. 5.3})$$

on t és el temps de càrrega total de la cel·la. Per tant, la càrrega neta disponible per al cicle N seria:

$$Q|_N = Q|_{N-1} - Q_s|_{N-1} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

- Canvi en l'estequiometria

Ramadass et al. (2004) modelitzen com varia l'estequiometria amb la pèrdua de capacitat. En finalitzar un cicle de càrrega, el càlcul de la pèrdua d'estat de càrrega és igual a:

$$\theta^p = \frac{Q_s}{Q_0} \quad (\text{Eq. 5.5})$$

on Q_0 és la capacitat nominal de la cel·la.

Per simular la capacitat en el proper cicle de càrrega, s'ha d'actualitzar l'estat de càrrega de l'elèctrode negatiu, per tant, la condició inicial de l'estat de càrrega (θ^o) de l'elèctrode negatiu per a qualsevol nombre de cicle N ve donada per:

$$\theta^o|_N = \theta^o|_{N-1} - \theta^p|_{N-1} \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Aquesta equació s'aplica tant en l'elèctrode negatiu com en el positiu perquè se suposa que malgrat que el creixement de la pel·lícula SEI es produeix només en l'elèctrode negatiu, fa que la capacitat de l'elèctrode positiu disminueixi en la mateixa magnitud (Ramadass et al. 2004).

- Canvi en la porositat

La variació de porositat en l'elèctrode negatiu és deguda tant a la reacció d'intercalació de liti com a la reacció secundària. Per a la simulació del procés de disminució de capacitat, els canvis en la porositat a causa de la reacció d'intercalació s'ignoren perquè són reversibles: es cancel·len en un cicle complet. En canvi, la disminució de porositat com a conseqüència de la reacció secundària és irreversible, ja que el producte format obstrueix permanentment els porus de l'elèctrode (Sikha, Popov i White, 2004).

Per a modelitzar el canvi de porositat amb la pèrdua de capacitat s'usarà l'Eq. 4.61 per a l'elèctrode negatiu i l'Eq. 4.63 per a l'elèctrode positiu. La porositat de cada elèctrode al finalitzar un cicle de càrrega s'haurà d'actualitzar, per tant, la porositat de l'elèctrode per a qualsevol nombre de cicle (N) serà:

$$\varepsilon_e^o|_N = \varepsilon_e^o|_{N-1} - \varepsilon_e^p|_{N-1} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

Tal com s'havia explicat en l'apartat 4.5.1, la disminució de la porositat ocasiona una disminució de l'àrea de la superfície activa de l'elèctrode. Per aquest motiu, en finalitzar cada cicle es determinarà també el valor actualitzat de l'àrea superficial específica a causa del canvi de porositat utilitzant l'Eq. 4.62 per a l'elèctrode negatiu i l'Eq. 4.64 per a l'elèctrode positiu.

5.2.3. Generació d'entropia irreversible

Osara i Bryant (2019) afirmen que l'envelliment i la degradació dels components, impulsats per processos dissipatius, alteren irreversiblement les estructures dels materials. La segona i tercera llei de la termodinàmica sostenen que aquests processos dissipatius han de generar entropia. Aquesta entropia és una quantitat fonamental per a descriure l'envelliment i la degradació.

El teorema de generació d'entropia de degradació (DEG, sigles *Degradation Entropy Generation*) estableix que la taxa de degradació està relacionada amb l'entropia irreversible produïda pels processos físics dissipatius que envelleixen i degraden els components (Osara i Bryant, 2019). Aquest teorema permet per tant, modelitzar la degradació de qualsevol tipus, i certament, relacionar l'estat de vida de la bateria amb l'entropia irreversible.

En aquest treball s'estudiarà si es pot relacionar la pèrdua de capacitat d'una bateria amb la producció d'entropia irreversible. D'aquesta manera serà possible estimar la pèrdua de capacitat d'una bateria a partir del càlcul d'entropia irreversible i evitar així l'ús de relacions empíriques. A continuació s'exposa un model matemàtic de principis bàsics que descriu la generació d'entropia en una bateria.

Segons Prigogine (1978), en processos irreversibles es pot assumir que la diferencial d'entropia dS_{irr} es calcula com:

$$dS_{irr} = \frac{dq_{irr}}{T} \quad (\text{Eq. 5.8})$$

on dq_{irr} és la diferencial de la calor irreversible. Per a una dinàmica tèrmica en la qual la temperatura de la cel·la varia en funció del temps i de l'espai, la calor irreversible es refereix a la suma de calor òhmica i calor deguda a la reacció. No es considera la calor entròpica reversible perquè es cancel·la en cada cicle. Així doncs l'equació anterior es pot reescriure com:

$$dS_{irr} = \frac{d(q_{ohm} + q_{rxn})}{T} = \frac{dq_{ohm} + dq_{rxn}}{T} = \frac{dq_{ohm}}{T} + \frac{dq_{rxn}}{T} \quad (\text{Eq. 5.9})$$

L'energia calorífica transmesa per unitat de temps s'anomena taxa de flux de calor (\dot{q}) i es relaciona amb la calor transmesa com:

$$\dot{q} = \frac{dq}{dt} \rightarrow dq = \dot{q} dt \quad (\text{Eq. 5.10})$$

Substituint l'equació 5.10 a l'equació 5.9:

$$dS_{irr} = \frac{\dot{q}_{ohm}dt}{T} + \frac{\dot{q}_{rxn}dt}{T} \quad (\text{Eq. 5.11})$$

L'entropia s'expressa en unitats de $J/(K \cdot m^2)$ si s'estudia en una dimensió, com és el cas d'aquest treball. Com la taxa de flux de calor està expressada per unitat de volum (W/m^3) en el capítol 4 (Eq. 4.33) i sabent que l'entropia és una funció d'estat extensiva, aleshores la variació d'entropia de la cel·la completa en cada instant de temps és la suma dels canvis d'entropia en cada diferencial de x de la secció de la bateria:

$$dS_{irr} = \int_0^L \frac{\dot{q}_{ohm}}{T} dxdt + \int_0^L \frac{\dot{q}_{rxn}}{T} dxdt \quad (\text{Eq. 5.12})$$

Integrant l'equació anterior respecte el temps s'obindrà la variació d'entropia irreversible de la cel·la en un cicle:

$$\Delta S_{irr} = \int_{cycle} \int_0^L \frac{\dot{q}_{ohm}}{T} dxdt + \int_{cycle} \int_0^L \frac{\dot{q}_{rxn}}{T} dxdt \quad (\text{Eq. 5.13})$$

Com el simulador utilitza el mètode de volums finits en la resolució de les equacions del model electroquímic, els resultats que retorna de temperatura i taxa de flux de calor seran valors discrets per cada instant de temps i cada volum de control de la bateria. Per a integrar numèricament l'equació s'aplicarà la regla del trapezi en la integral espacial i la regla del rectangle en la integral temporal. Per a simplificar la integració numèrica, s'utilitzarà un interval d'espai Δx i un interval de temps Δt equiespaiat en el càlcul:

$$\Delta S_{irr} = \sum_{j=1}^{m-1} \left[\sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\frac{\dot{q}_{ohm,i,j}}{T_{i,j}} + \frac{\dot{q}_{ohm,i+1,j}}{T_{i+1,j}}}{2} \Delta x \right) \Delta t \right] + \sum_{j=1}^{m-1} \left[\sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\frac{\dot{q}_{rxn,i,j}}{T_{i,j}} + \frac{\dot{q}_{rxn,i+1,j}}{T_{i+1,j}}}{2} \Delta x \right) \Delta t \right] \quad (\text{Eq. 5.14})$$

on j és l'enèsim interval de temps i i és l'enèsim volum de control de la bateria.

5.2.4. Catàleg dels programes

En aquest apartat es detallen els *scripts* i les funcions de Matlab que comprenen l'ampliació del codi LIONSIMBA proposada en aquest treball. En total són dos *scripts* independents que utilitzen sis funcions. Els diferents arxius es troben en l'Annex A. El codi incorpora comentaris que faciliten la lectura i l'enteniment d'aquest.

- *Ciclat_Capacitat_Porositat_LCO_NMC.m*: *script* que simula l'envelliment d'una bateria d'ió liti a partir del ciclat continuat de la bateria i aplicant els mecanismes de degradació relacionats amb la formació de pel·lícula SEI a l'elèctrode negatiu i la pel·lícula passivant a l'elèctrode positiu. Retorna un conjunt d'estructures de tipus *cell array* en les quals s'emmagatzemen els resultats de diferents variables de la cel·la per cada cicle, per cada instant de temps i per cada volum de control de la cel·la si s'escau. Els resultats finals són la concentració de ions liti en l'electròlit, el potencial de la fase sòlida, la capacitat de la cel·la, la resistència de la pel·lícula SEI, entre d'altres.
- *Ciclat_Entropia_LCO_NMC.m*: *script* que simula l'envelliment d'una bateria d'ió liti a partir del ciclat continuat de la bateria i aplicant els mecanismes de degradació relacionats amb la formació de pel·lícula SEI a l'elèctrode negatiu i la pel·lícula passivant a l'elèctrode positiu. Així mateix, computa la generació d'entropia irreversible. Aquest programa retorna un conjunt d'estructures de tipus *cell array* en les quals s'emmagatzemen els resultats de diferents variables de la cel·la per cada cicle, per cada instant de temps i en cada volum de control de la cel·la si s'escau. Els resultats finals són el flux volumètric de calor òhmica, la producció d'entropia irreversible, la variació d'entropia irreversible, la temperatura de la cel·la, entre d'altres.

La necessitat d'haver dividit l'estudi en dos *scripts* recau en el fet que no es poden emmagatzemar tantes variables simultàniament perquè origina la saturació de la memòria RAM de l'ordinador (8 Gb).

- *Parameters_LCO_NMC.m*: funció que forma part del LIONSIMBA *toolbox* en la qual es defineixen els paràmetres de disseny de la cel·la d'estudi així com la configuració del simulador. El nom original d'aquesta funció era "*Parameters_init.m*". Els paràmetres predeterminats s'han modificat per a adaptar-se a l'objecte del TFG i s'especifiquen posteriorment en l'apartat 6.1.
- *CalcCapacitat.m*: funció que calcula la capacitat de l'elèctrode negatiu i la capacitat de l'elèctrode positiu a partir de l'estructura definida a *Parameters_LCO_NMC.m*.
- *CalcLostCapacitat.m*: funció que calcula la pèrdua de capacitat de la cel·la a causa de les reaccions secundàries. Els arguments d'entrada de la funció són l'estructura definida a *Parameters_LCO_NMC.m* i els resultats obtinguts de l'execució de la simulació.
- *CalcLostPorositat.m*: funció que computa la disminució de porositat a l'electròlit en la regió de l'elèctrode negatiu i positiu a causa de les reaccions secundàries a partir de l'estructura definida a *Parameters_LCO_NMC.m* i els resultats obtinguts de l'execució de la simulació.
- *CalcAreaespecifica.m*: funció que descriu la disminució d'àrea superficial específica de la cel·la en l'elèctrode negatiu i positiu causada per l'envelliment a partir de l'estructura definida a *Parameters_LCO_NMC.m* i els valors de porositat de cada elèctrode abans de la reacció secundària.

- *Entropiairrev.m*: funció que calcula l'increment d'entropia irreversible de la cel·la entre dos instants de temps i la producció d'entropia irreversible en cada pas de temps que es troba en aquest interval, aplicant una doble integral numèrica.

Tots els programes s'hauran d'afegir a la carpeta arrel del LIONSIMBA *toolbox* per tal de ser utilitzats.

Finalment, en l'Annex A, secció "A9.Copyright de LIONSIMBA *toolbox*", s'adjunta el text de la llicència del MIT amb què es distribueix el codi LIONSIMBA *toolbox*. La nota de copyright i la informació sobre els permisos s'han d'incloure en totes les còpies o les parts substancials del Programari. Com en el programa informàtic presentat en aquest treball apareix la funció *Parameters_LCO_NMC.m*, que forma part de LIONSIMBA *toolbox*, és obligatori incloure la informació de copyright.

6. Simulació d'una cel·la d'ió liti

A continuació es detallen les simulacions realitzades amb el programa explicat en el capítol 1, s'analitzen els resultats obtinguts i es comparen amb els resultats experimentals adquirits a partir d'una cel·la d'ió liti real. Així mateix s'especifiquen tots els paràmetres de cel·la utilitzats en el programa.

Les simulacions realitzades es centren en l'estudi de l'envelliment de les cel·les d'ió liti, ja que correspon a la millora introduïda en el codi de Matlab LIONSIMBA. En aquest treball se simula una única cel·la per tal de simplificar l'estudi, tot i que el codi LIONSIMBA permet simular un conjunt de cel·les connectades en sèrie.

La cel·la d'ió liti escollida per a la modelització electroquímica és la cel·la LCO-NMC estudiada per la doctora Victòria Júlia Ovejas Benedicto en la seva tesi doctoral (Ovejas Benedicto, 2017). La bateria analitzada és cilíndrica i correspon al model ICR18650 C2 de la marca *LG Chem*. En quant a la seva composició, malgrat que en la seva tesi especifica que l'elèctrode positiu està format exclusivament per $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ (NMC), en realitat és una combinació de LiCoO_2 (LCO) i $\text{LiNi}_4\text{Mn}_2\text{Co}_4\text{O}_{12}$ (NMC) com demostren Devie, Baure i Dubarry (2018), que estudien el mateix model de cel·la. Així mateix, estimen que està compost per un 60% LCO / 40% NMC. D'altra banda, l'elèctrode negatiu està constituït per grafit i l'electròlit és una solució de LiPF_6 en una barreja d'etilè carbonat i dimetil carbonat.

6.1. Paràmetres

Els paràmetres de cel·les LCO i de cel·les NMC han estat àmpliament reportats en la literatura. Altrament, els paràmetres de cel·les LCO-NMC no han sigut gairebé descrits. Atès a la dificultat d'aconseguir informació d'una cel·la amb una química tan concreta, s'ha optat per aplicar una mitjana ponderada a aquells paràmetres no obtinguts per una cel·la LCO-NMC, però sí trobats per a cel·les LCO i per a cel·les NMC. Utilitzant la dada de la composició de l'elèctrode positiu, aleshores:

$$\text{Paràmetre}(\text{LCO}/\text{NMC}) = 0.6 \cdot \text{Paràmetre LCO} + 0.4 \cdot \text{Paràmetre NMC} \quad (\text{Eq. 6.1})$$

Per començar, els paràmetres de cel·la LCO són els predeterminats pel simulador LIONSIMBA i estan extrets de Northrop et al. (2011). D'altra banda, els paràmetres de cel·la NMC s'han adquirit de diverses referències i per aquest motiu es presenten a la Taula 2 els valors associats. Tanmateix, no s'han pogut trobar tots els coeficients de cel·la NMC necessaris en el model electroquímic.

Taula 2. Paràmetres de cel·la d'ió liti NMC/Grafit.

Símbol	Paràmetre	Elèctrode positiu ^a	Separador ^a	Elèctrode negatiu ^a	Unitats
$c_{e,0}$	Concentració inicial a l'electròlit	1200	1200	1200	mol/ m ³
c_p	Calor específic	902 ^c	902 ^c	902 ^c	J/(kg K)
D_e	Coeficient de difusió de l'electròlit	$1.5 \cdot 10^{-10}$ ^b	$1.5 \cdot 10^{-10}$ ^b	$1.5 \cdot 10^{-10}$ ^b	m ² /s
D_s	Coeficient de difusió de la fase sòlida	$5 \cdot 10^{-13}$		$3.9 \cdot 10^{-14}$	m ² /s
k	Constant de velocitat de reacció	$1 \cdot 10^{-9}$		$1 \cdot 10^{-9}$	m ^{2.5} /(mol ^{0.5} s)
R_s	Radi de les partícules de material actiu	$2 \cdot 10^{-6}$		$2 \cdot 10^{-6}$	m
t_+^0	Número de transferència	0.38 ^b	0.38 ^b	0.38 ^b	
ε_s	Porositat de la fase sòlida	0.58		0.49	
λ	Conductivitat tèrmica	1.58 ^b	0.34 ^b	1.04 ^b	W/(m K)
ρ	Densitat	2895 ^b	1017 ^b	1555 ^b	kg/m ³
σ	Conductivitat elèctrica de la fase sòlida	100		100	S/m

^a Tret que s'indiqui el contrari, tots els paràmetres utilitzats pels elèctrodes i el separador són de COMSOL Multiphysics® Material Library, 2020

^b Capron et al. 2018

^c Roth, 2005

Com que no s'han trobat tots els paràmetres necessaris per definir una cel·la NMC, s'assumeix que el valor del paràmetre per una cel·la LCO-NMC coincideix amb el de la cel·la LCO predefinida en el simulador. Aquesta suposició és possible si es considera la prevalença de química LCO en la composició del model de bateria escollit així com el fet que s'utilitza el mateix elèctrode negatiu i el mateix electròlit en ambdós tipus de cel·les. Els paràmetres estimats són el coeficient de Bruggeman, la concentració màxima a la fase sòlida, l'energia d'activació per a la difusió en fase sòlida, l'energia d'activació per a la constant de reacció i la porositat de la fase electrolítica.

En la Taula 3 s'indiquen els paràmetres de cel·la LCO-NMC obtinguts a partir de la mitjana ponderada de l'Eq. 6.1, així com aquells valors assumits de cel·la LCO. Els valors d'aquests coeficients seran els que s'usaran en tota la simulació.

Taula 3. Paràmetres de cel·la d'ió liti LCO-NMC/Grafit.

Símbol	Paràmetre	Elèctrode positiu	Separador	Elèctrode negatiu	Unitats
$Brugg(p)$	Coeficient de Bruggeman	4	4	4	
$c_{s,max}$	Concentració màxima a la fase sòlida	51554		30555	mol/m ³
$c_{e,0}$	Concentració inicial a l'electròlit	1080	1080	1080	mol/m ³
c_p	Calor específic	781	781	781	J/(kg K)
D_e	Coeficient de difusió de l'electròlit	$5.1 \cdot 10^{-10}$	$5.1 \cdot 10^{-10}$	$5.1 \cdot 10^{-10}$	m ² /s
D_s	Coeficient de difusió de la fase sòlida	$2.6 \cdot 10^{-13}$		$3.9 \cdot 10^{-14}$	m ² /s
$E_{act}^{D_s}$	Energia d'activació per a la difusió en fase sòlida	5000		5000	J/mol
E_{act}^k	Energia d'activació per a la constant de reacció	5000		5000	J/mol
k	Constant de velocitat de reacció	$4.14 \cdot 10^{-10}$		$4.30 \cdot 10^{-10}$	m ^{2.5} /(mol ^{0.5} s)
R_s	Radi de les partícules de material actiu	$2 \cdot 10^{-6}$		$2 \cdot 10^{-6}$	m
t_+^0	Número de transferència	0.3704	0.3704	0.3704	
ε_s	Porositat de la fase sòlida	0.59		0.48	
ε_e	Porositat de la fase electrolítica	0.385	0.724	0.485	
λ	Conductivitat tèrmica	1.892	0.232	1.436	W/(m K)
ρ	Densitat	2658	1067	2122	kg/m ³
σ	Conductivitat elèctrica de la fase sòlida	100		100	S/m

Pel que fa a les dades dels col·lectors de corrent, s'utilitzen les dades presentades a Northrop et. al. (2011):

Taula 4. Paràmetres dels col·lectors de corrent positiu i negatiu.

Símbol	Paràmetre	Col·lector de corrent positiu (Alumini)	Col·lector de corrent negatiu (Coure)	Unitats
c_p	Calor específic	897	385	J/(kg K)
λ	Conductivitat tèrmica	237	401	W/(m K)
ρ	Densitat	2700	8940	kg/m ³
σ	Conductivitat elèctrica	$3.55 \cdot 10^7$	$5.96 \cdot 10^7$	S/m

Respecte al gruix de les diferents seccions de cel·la, s'ha utilitzat la referència Quinn et al. (2018) perquè estudia les dimensions de cel·les comercials cilíndriques de tipus 18650:

Taula 5. Gruix de cada secció de cel·la LCO-NMC.

Símbol	Col·lector corrent positiu (Alumini)	Elèctrode positiu	Separador	Elèctrode negatiu	Col·lector corrent negatiu (Coure)	Unitats
δ	$21 \cdot 10^{-6}$	$70 \cdot 10^{-6}$	$24 \cdot 10^{-6}$	$79 \cdot 10^{-6}$	$14 \cdot 10^{-6}$	m

Segons les especificacions del producte (*Lithium Ion ICR18650 C2 2800mAh*, 2010), la capacitat nominal de la cel·la és 2.8 Ah, els voltatges de tall són 4.3 V per a la sobrecàrrega i 3 V per a la sobredescàrrega. La temperatura màxima que pot assolir la cel·la és de 60°C. Com la capacitat de la cel·la és 2.8 Ah es deriva que la densitat de corrent a 1C és de 18.48 A/m².

El potencial d'equilibri per cada elèctrode respecte a l'estequiometria i el coeficient entròpic en funció de l'estequiometria s'han extret de Northrop et al. (2011) per manca de dades. Així mateix, les estequiometries de referència $\theta_{100\%}$ i $\theta_{0\%}$ també s'utilitzen les predeterminades en el simulador. Aquesta assumptió és possible si es compara la gran similitud que presenten les corbes de potencial en circuit obert per una cel·la LCO (Guo, Sikha i White, 2011) i per una cel·la NMC (Capron et al. 2018; Sturm et al. 2019). Les funcions del potencial en circuit obert per cada elèctrode es poden trobar en la publicació de Northrop et al. (2011). Els valors de $\theta_{100\%}$ per a l'elèctrode positiu i negatiu són respectivament 0.49550 i 0.85510, i els valors de $\theta_{0\%}$ per a l'elèctrode positiu i negatiu són respectivament 0.99174 i 0.01429.

Els coeficients del model electroquímic que depenen de la temperatura són el coeficient de difusió en la fase sòlida, les constants cinètiques de reacció, el coeficient de difusió en la fase electrolítica i la conductivitat de l'electròlit. L'efecte de la temperatura en els dos primers paràmetres es pot expressar mitjançant l'equació d'Arrhenius (Eq. 4.32), tanmateix, D_e i κ depenen també de la concentració de l'electròlit i per tant s'ha d'utilitzar una altra equació experimental. Per al coeficient de difusió D_e i la conductivitat κ s'usen les expressions definides a Northrop et al. (2011) perquè fan referència a un electròlit LiPF₆ que consisteix en una barreja 2:1 v/v d'EC/DMC. En relació amb la dinàmica tèrmica, el coeficient de transferència de calor per a la convecció (h) s'ha fixat en 1 W/(m²K), que és un valor típic de coeficient de convecció per a l'aire.

Per últim, els valors dels paràmetres relacionats amb el model de degradació s'especifiquen en la Taula 6.

Taula 6. Paràmetres vinculats al model de d'envelliment d'una cel·la d'ió liti.

Símbol	Paràmetre	Valor ^a	Unitats
R_{SEI}^0	Resistència inicial de la pel·lícula SEI	0.01	$\Omega \cdot m^2$
M_{SEI}	Massa molecular mitjana dels compostos constituents de la capa SEI	$73 \cdot 10^{-3}$	kg/mol
κ_{SEI}	Conductivitat iònica de la pel·lícula SEI	1 ^b	S/m
U_{ref}	Potencial en circuit obert per a la reacció secundària	0.4	V
$i_{0,s}$	Densitat de corrent d'intercanvi de la reacció secundària	$1.5 \cdot 10^{-6}$ ^b	A/m ²
ξ	Paràmetre experimental per a la disminució de porositat en l'elèctrode negatiu	1 ^c	
β	Paràmetre experimental per a la disminució de porositat en l'elèctrode positiu	1 ^c	

^a Si no s'indica el contrari, els paràmetres utilitzats s'han extret de Santhanagopalan et al. (2006)

^b Ramadass et al. (2004)

^c Assumit

Atès a la manca d'informació dels valors dels paràmetres relacionats amb la pel·lícula passivant de l'elèctrode positiu, se suposarà que coincideixen amb els de la pel·lícula SEI, ja que segons Zhang i Wang (2009), la pel·lícula passivant formada en l'elèctrode positiu en realitat és la mateixa SEI que es forma en l'elèctrode negatiu.

Tots els paràmetres especificats en aquesta secció es defineixen en el *script Parameters_LCO_NMC.m*, adjunt en l'Annex A.

6.2. Descripció experimental

Els resultats de les simulacions s'han obtingut utilitzant Matlab R2019b en un ordinador amb Windows 10 @3.0GHz i 8 GB de RAM. Les simulacions realitzades es centren en l'anàlisi de l'envelliment de cel·les d'ió liti perquè és la característica afegida al codi LIONSIMBA. Es realitzen en total dos estudis. El primer calcula la pèrdua de capacitat de la bateria respecte al nombre de cicles i el segon investiga la generació d'entropia irreversible respecte al nombre de cicles.

El mode operatiu escollit és "Densitat de corrent constant", sent per tant la variable d'entrada una densitat de corrent constant aplicada durant tota la simulació. En relació amb la dinàmica tèrmica escollida, s'ha seleccionat aquella que considera la temperatura de la cel·la en funció del temps i de l'espai. Pel que fa als models de difusió en fase sòlida, no s'usa cap dels models aproximats per

descriure la conservació de les espècies amb la finalitat d'evitar una disminució de la precisió en les simulacions, ja que en cap de les simulacions el temps de càlcul ha sigut una limitació. En relació amb la implementació numèrica, el nombre de volums de control escollits són 30, la tolerància del *solver* *IDA* és de 10^{-6} i el pas d'integració és d'1 s, tal com recomanen els creadors de LIONSIMBA. L'argument de temps final (t_f) de la funció *StartSimulation.m* ha de ser suficientment gran a fi que la cel·la acabi de carregar-se o descarregar-se sense que finalitzi la simulació.

Per als estudis de pèrdua de capacitat i generació d'entropia es realitzen 325 cicles a una cel·la d'ió liti amb una química LCO-NMC/grafit per a dos escenaris diferents. En el primer escenari la cel·la és carregada i descarregada a una taxa de C/25 per obtenir mesures properes a l'equilibri. En el segon escenari, la cel·la és carregada a velocitat de C/2 i descarrega a 3C/2, tal com recomana el fabricant.

6.3. Anàlisi dels resultats

En aquesta secció es presenten els resultats obtinguts de les simulacions d'una cel·la d'ió liti per a analitzar com el model electroquímic proposat descriu el seu envelliment. S'exposaran aquelles magnituds de la cel·la que varien amb l'envelliment.

6.3.1. Pèrdua de capacitat

Utilitzant el model electroquímic de l'apartat 4.5.1 s'ha pogut simular la pèrdua de capacitat que experimenta una cel·la d'ió liti LCO-NMC amb el nombre de cicles.

Per començar, en la Figura 6.1 i la Figura 6.2 es mostra el perfil de voltatge de cel·la per a diferent nombre de cicle (N) quan es descarrega a unes velocitats de C/25 i 3C/2, respectivament. En la Figura 6.1 s'observa que la càrrega extreta roman gairebé constant amb el ciclatge quan la taxa de descàrrega és propera a l'equilibri. D'altra banda, en la Figura 6.3 s'aprecia que per a una cel·la amb un SOH més avançat el voltatge de la cel·la disminueix més ràpidament a l'inici de la descàrrega. Aquest fet resulta en assolir abans el voltatge de tall i conseqüentment en un descens de la càrrega extreta.

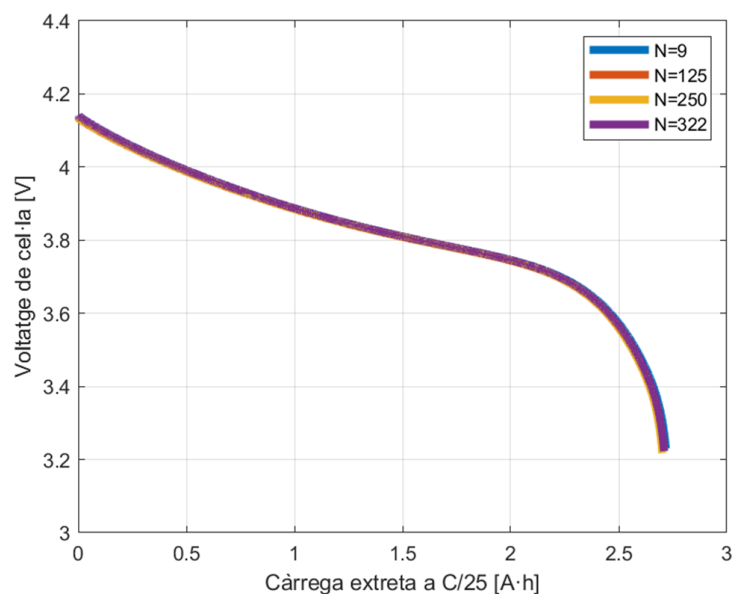


Figura 6.1. Perfil de voltatge respecte capacitat lliurada a una velocitat de descàrrega de C/25 per a diferent nombre de cicle N .

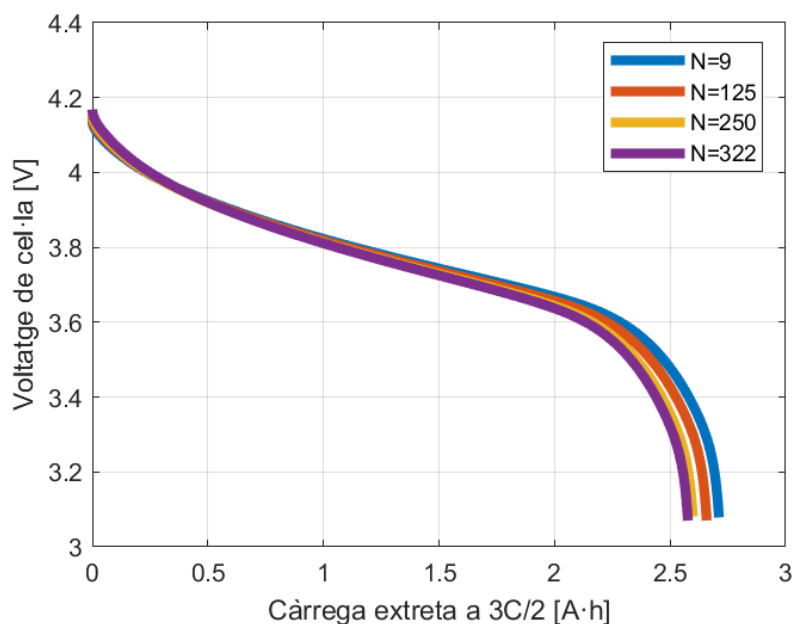


Figura 6.2. Perfil de voltatge respecte capacitat lliurada a una velocitat de descàrrega de 3C/2 per a diferent nombre de cicle N .

Si es comparen els resultats obtinguts del model electroquímic amb els adquirits experimentalment per Ovejas Benedicto (2017), Figura 6.3, es determina que el simulador descriu apropiadament el voltatge de la cel·la a taxes moderades (3C/2) a mesura que es cicla la bateria. Tot i que els perfils de voltatge no coincideixen exactament es pot deduir que és a causa que el model no contempla tots els mecanismes de degradació que tenen lloc a la bateria. Pel que fa als resultats obtinguts amb el

simulador a taxes baixes ($C/25$), hom pot comprovar que no es corresponen amb els reals. Aquest fet indica que la pèrdua de capacitat quan la velocitat de descàrrega és baixa està lligada a altres fenòmens diferents del creixement continu de la pel·lícula SEI en l'elèctrode negatiu així com la capa passivant formada en l'elèctrode positiu, que són els mecanismes presents en el model matemàtic utilitzat per simular la pèrdua de capacitat de la bateria.

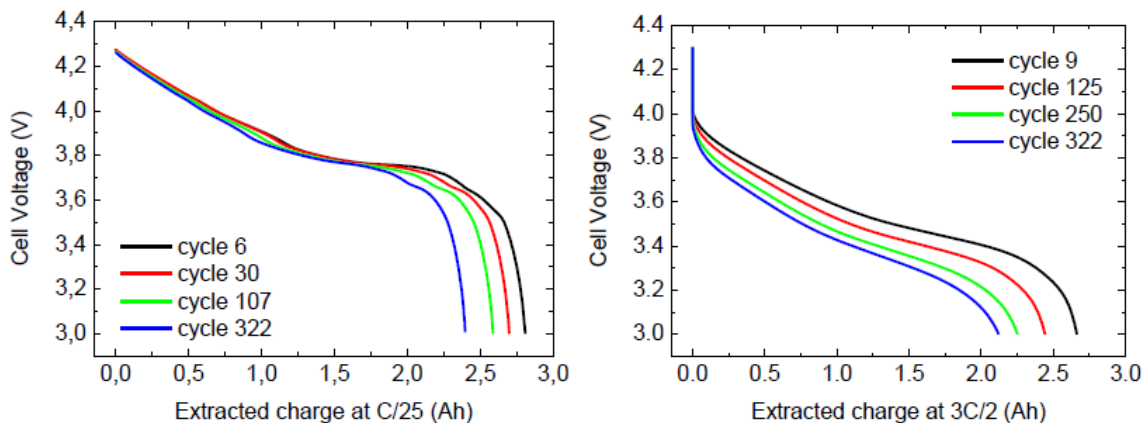


Figura 6.3. Perfils de voltatge d'una cel·la LCO-NMC respecte la capacitat lliurada a unes velocitats de descàrrega de $C/25$ i $3C/2$ per a diferents cicles (Ovejas Benedicto, 2017).

Els resultats del perfil de voltatge també van indicar que es produeix una disminució gradual en el temps de càrrega total amb el ciclat. Com a resultat de la reacció secundària, la resistència de la pel·lícula SEI va continuar augmentant amb el cicle, el que va reduir el temps de càrrega a corrent constant a causa de l'augment continu de la caiguda de voltatge en la interfície sòlid-electròlit.

La vida útil de la cel·la prevista pel fabricant (*Lithium Ion ICR18650 C2 2800mAh*, 2010) és de 300 cicles per a una taxa de càrrega i descàrrega de $C/2$. Tot i que la descàrrega s'ha dut a terme a $3C/2$ en lloc de $C/2$, les cel·les han mantingut el 80% de la capacitat nominal (equivalent a 2.24 Ah) fins als 325 cicles, com s'observa a la Figura 6.4. Així mateix, també es representa la regressió lineal obtinguda a partir d'aquests resultats. Es pot deduir que la pèrdua de capacitat disminueix linealment amb el nombre de cicles fins a un cert punt en què es produeix una disminució de la pèrdua de capacitat per cicle. Aquest efecte s'ha observat experimentalment per Ramadass et al. (2002). Així mateix, els autors del model matemàtic (Ramadass et al. 2004) també van informar d'aquest fenomen i el relacionen amb que la pèrdua de material actiu a causa de la reacció secundària és més pronunciada durant les fases inicials del cicle i disminueix progressivament amb el cicle. La formació de la pel·lícula en la superfície de les partícules de l'elèctrode no s'atura amb el primer cicle, sinó que continua en els posteriors cicles de càrrega. Amb el temps, la formació de pel·lícula es torna més estable en naturalesa i condueix a una menor disminució de capacitat per cicle.

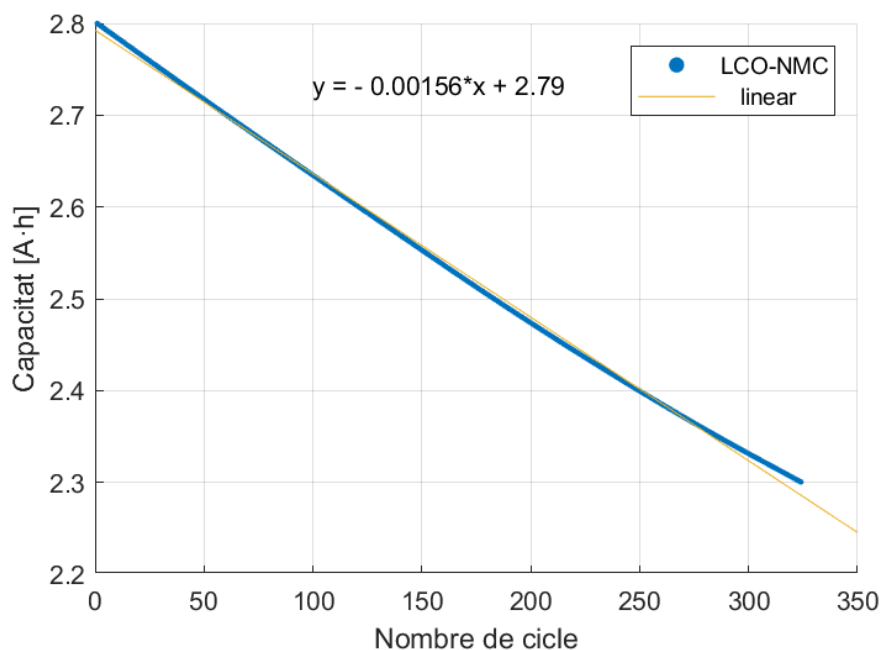


Figura 6.4. Evolució de la capacitat amb el nombre de cicles per a una taxa de descàrrega de 3C/2.

D'altra banda, contrastant els resultats de la simulació (Figura 6.4) amb els adquirits experimentalment per Ovejas Benedicto (2017), mostrats en la Figura 6.5, es deriva que ambdós concorden. El fet que la disminució de la capacitat sigui menys pronunciada en els resultats obtinguts de la simulació es pot atribuir a què el model matemàtic no contempla tots els fenòmens de degradació que tenen lloc en la bateria i que estan directament relacionats amb la pèrdua de capacitat.

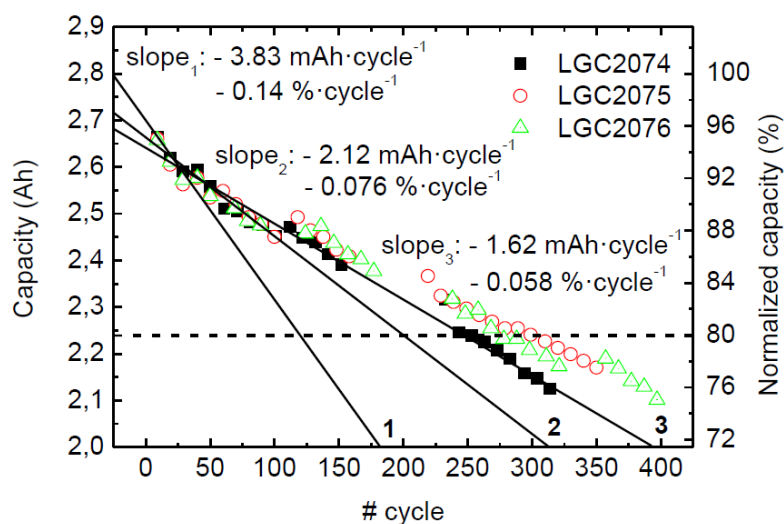


Figura 6.5. Evolució de la capacitat amb el nombre de cicles de diferents cel·les LCO-NMC del mateix model i a una taxa de descàrrega de 3C/2 (en Ah a l'esquerra i com a percentatge de la capacitat nominal a la dreta), (Ovejas Benedicto, 2017).

En la Figura 6.6 es representa la variació de capacitat respecte el nombre de cicle per conèixer quina tendència segueix la disminució de capacitat. Amb aquesta gràfica es corrobora que la pèrdua de capacitat disminueix gradualment amb el nombre de cicle com s'havia explicat anteriorment. Convé ressaltar que la dispersió de dades es deu al fet que la diferència de capacitat entre dos punts consecutius de la Figura 6.4 és variable, encara que no es percebi a causa de l'escala de la gràfica. Tanmateix, gràcies a la Figura 6.6 s'observa com la tendència global de la variació de la capacitat és el descens respecte al nombre de cicle.

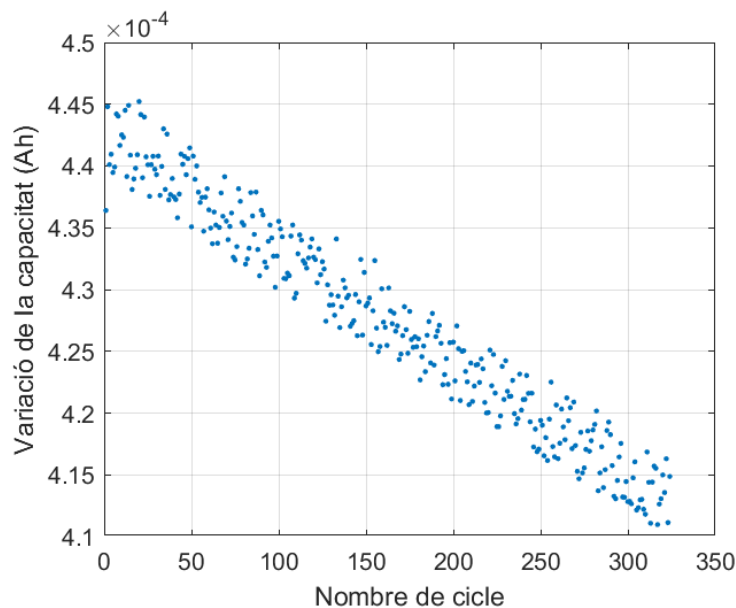


Figura 6.6. Variació de la capacitat respecte el nombre de cicle per a una taxa de descàrrega de $3C/2$.

En la Figura 6.7 s'observa que la pèrdua de capacitat de la cel·la per a una velocitat de càrrega i descàrrega de $C/25$ és gairebé nul·la en comparació amb una velocitat de descàrrega de $3C/2$. Aquests resultats no coincideixen amb els resultats experimentals informats a Ovejas Benedicto (2017), Figura 6.8, que mostren una disminució significativa de la capacitat. Concretament, a 325 cicles, la capacitat computada pel simulador és de 2.79 Ah, tanmateix, la capacitat mesurada per Ovejas Benedicto (2017) és de 2.4 Ah aproximadament. El motiu d'aquesta discrepància, com ja s'havia explicat anteriorment, és que el model d'envelliment utilitzat no contempla tots els mecanismes de degradació.

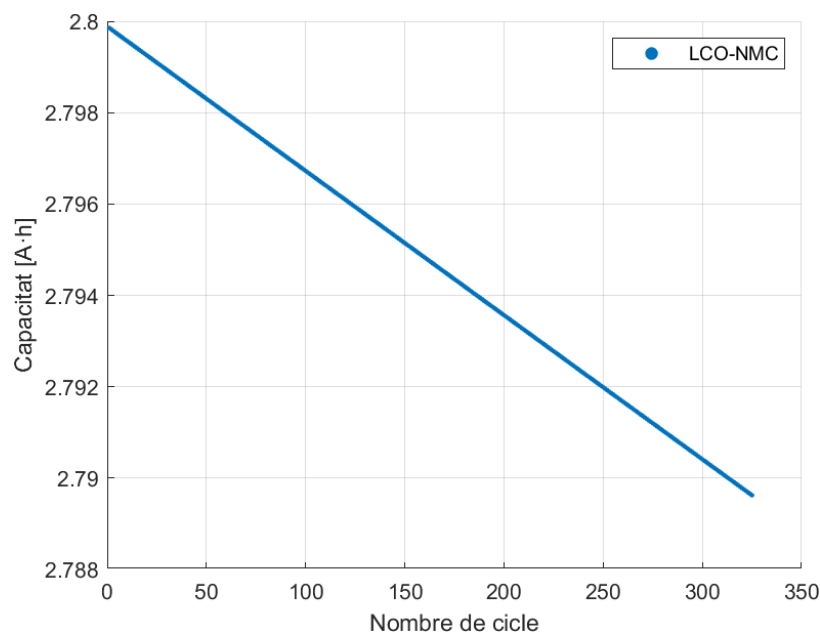


Figura 6.7. Evolució de la capacitat amb el nombre de cicles per a una taxa de descàrrega de C/25.

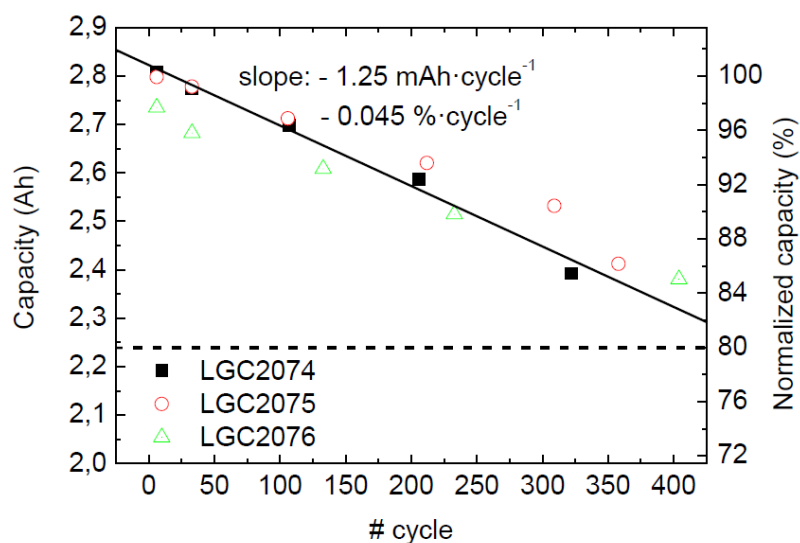


Figura 6.8. Evolució de la capacitat amb el nombre de cicles de diferents cel·les LCO-NMC del mateix model per a una taxa de descàrrega de C/25 (en Ah a l'esquerra i com a percentatge de la capacitat nominal a la dreta), (Ovejas Benedicto, 2017).

Per tal d'estudiar la pèrdua d'inventari de liti (LLI) i la pèrdua de material actiu en els elèctrodes (LAM), els valors dels paràmetres que contribueixen a la pèrdua de capacitat de la cel·la s'han recopilat al final de cada cicle. A continuació s'analitzen únicament els resultats obtinguts de la simulació que aplica una taxa de descàrrega de 3C/2 ja que s'ha demostrat que a una taxa de descàrrega de C/25 els resultats no són satisfactoris amb el model preliminar d'envelliment.

La variació de la resistència de la pel·lícula SEI sobre la superfície de les partícules de l'elèctrode negatiu respecte el nombre de cicle es mostra en la Figura 6.9. Es pot observar com la resistència de la pel·lícula SEI augmenta gairebé linealment amb el ciclat degut al creixement continu de la pel·lícula, fet que explicaria una major caiguda de voltatge en les corbes de descàrrega simulades (Figura 6.2). Aquest resultat concorda amb el predit pels autors del model matemàtic que descriu la pèrdua d'inventari de liti (Ramadass et al. 2004).

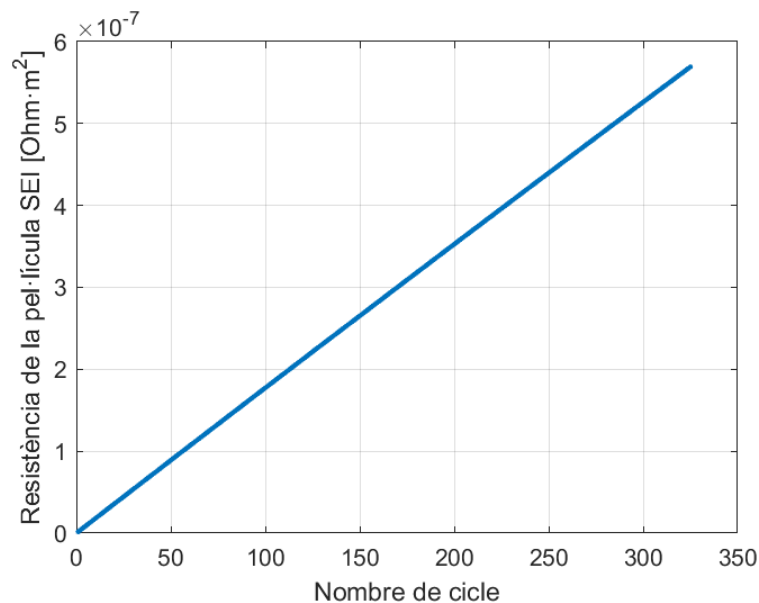


Figura 6.9. Evolució de la resistència de la pel·lícula SEI respecte el nombre de cicle.

A partir dels resultats obtinguts amb la simulació s'analitza com disminueix la concentració de ions liti en la fase sòlida des del primer cicle fins al cicle 325 i es determina que la pèrdua d'inventari de liti a causa del creixement continu de la pel·lícula SEI és del 3.6%.

Pel que fa a la pèrdua de material actiu, la variació de porositat en els elèctrodes en funció del nombre de cicles es presenta en la Figura 6.10. Estudiant el pendent d'ambdós rectes es determina que la disminució de porositat en l'elèctrode positiu és més significativa. La causa d'aquest fet es pot inferir si s'examinen les equacions amb les quals s'ha calculat la disminució de la porositat (Eq. 4.61 i Eq. 4.63): l'únic paràmetre de les equacions que varia entre ambdós elèctrodes és l'àrea superficial específica, que per aquesta química concreta és major la de l'elèctrode positiu, i per consegüent la variació de porositat és superior.

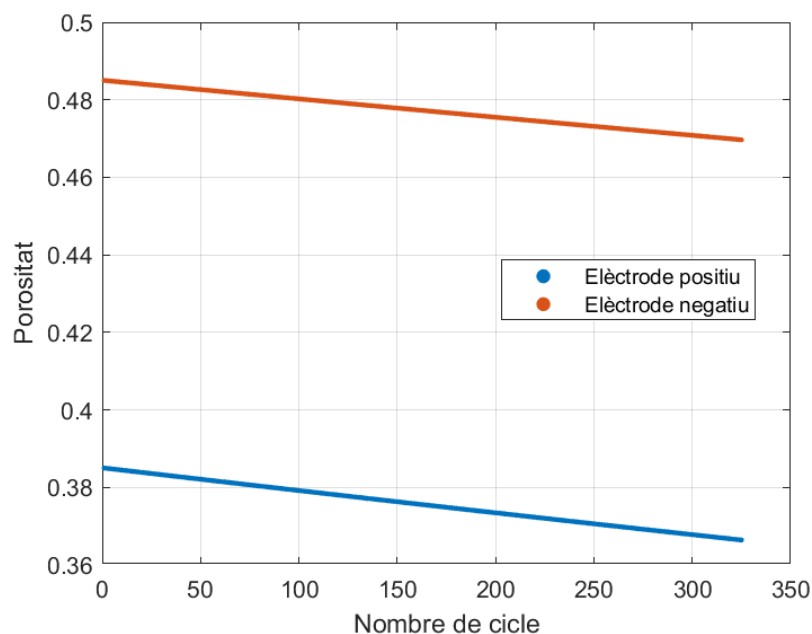


Figura 6.10. Porositat de cada elèctrode respecte el nombre de cicle.

Finalment, es representa l'àrea superficial específica respecte al nombre de cicle per cada elèctrode (Figura 6.11 i Figura 6.12). Els resultats són els esperats: l'àrea superficial específica disminueix amb el nombre de cicle a causa de la formació del precipitat com a producte de la reacció secundària. Com ocorria amb la porositat, la variació de l'àrea superficial específica és més pronunciada en l'elèctrode positiu.

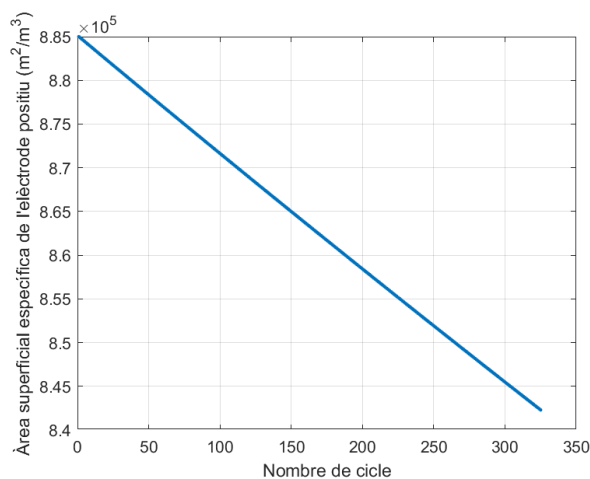


Figura 6.11. Àrea superficial específica de l'elèctrode positiu respecte el nombre de cicle.

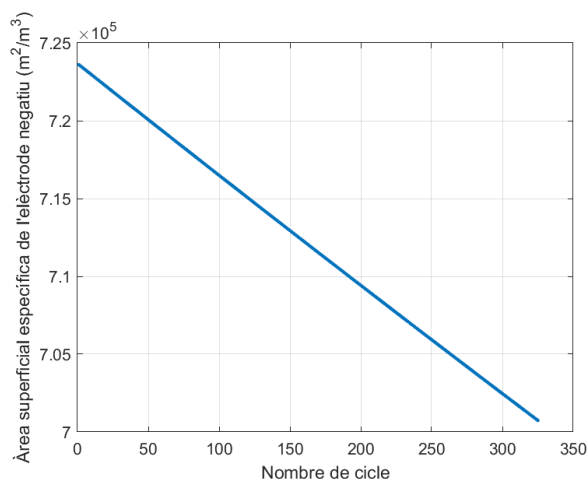


Figura 6.12. Àrea superficial específica de l'elèctrode negatiu respecte el nombre de cicle.

Per últim, Sikha, Popov i White (2004) ressalten que el descens de la porositat amb el ciclat provoca una limitació significativa a la utilització del material actiu i causa uns gradients de concentració més pronunciats en la fase electrolítica a mesura que es cicla la bateria. La Figura 6.13 mostra els perfils

de concentració de ions liti en la fase electrolítica al final de la càrrega (100% SOC) a través de la secció unidimensional de la cel·la per als cicles número 1, 200 i 300 obtinguts en aquesta tesi. En el gràfic, la dimensió x s'estén des del col·lector de corrent negatiu ($x = 0$) fins al col·lector de corrent positiu ($x = L$). Es pot comprovar com el gradient de concentració és més pronunciat com més envellida està la cel·la. Aquests resultats són equiparables als obtinguts per Sikha, Popov i White (2004), que es mostren en la Figura 6.14.

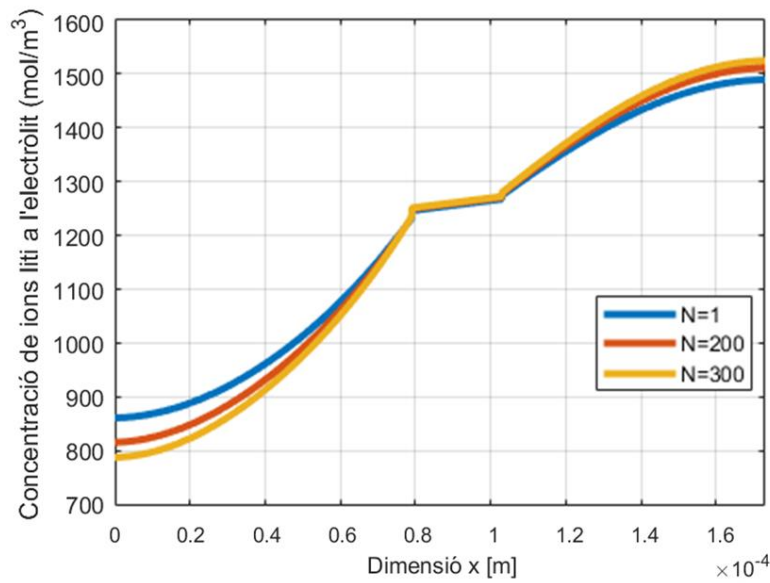


Figura 6.13. Concentració de ions liti en la fase electrolítica respecte la dimensió x de la cel·la al final de la càrrega per a diferents cicles N .

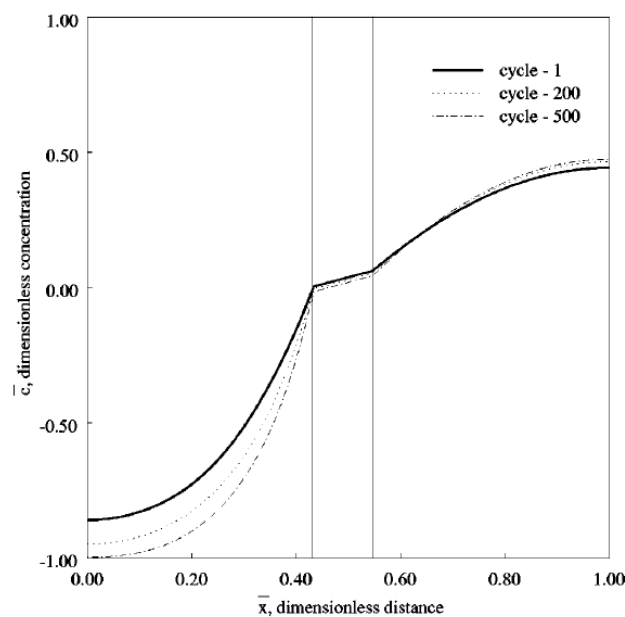


Figura 6.14. Concentració de ions liti en la fase electrolítica respecte la dimensió x de la cel·la al final de la càrrega (Sikha, Popov i White, 2004).

Per últim, es mostra el perfil de concentració de ions liti en la fase electrolítica al final de la descàrrega (0% SOC) a través de la secció unidimensional cel·la per als cicles número 1, 200 i 300 obtinguts en aquesta tesi (Figura 6.15). Tal com era d'esperar, la corba mostrada és inversa a la de la Figura 6.13 -la concentració de ions liti en l'electròlit és superior en la regió de l'elèctrode negatiu perquè els ions liti migren des de l'ànode fins al càtode durant la descàrrega-. Així mateix es pot observar que la concentració en la part més externa de l'elèctrode positiu tendeix a zero quan el nombre de cicle augmenta. Convé subratllar que el gradient de concentració és més pronunciat al final de la descàrrega (Figura 6.15) que al final de la càrrega (Figura 6.13) perquè la velocitat de descàrrega ($3C/2$) és major que la velocitat de càrrega ($C/2$).

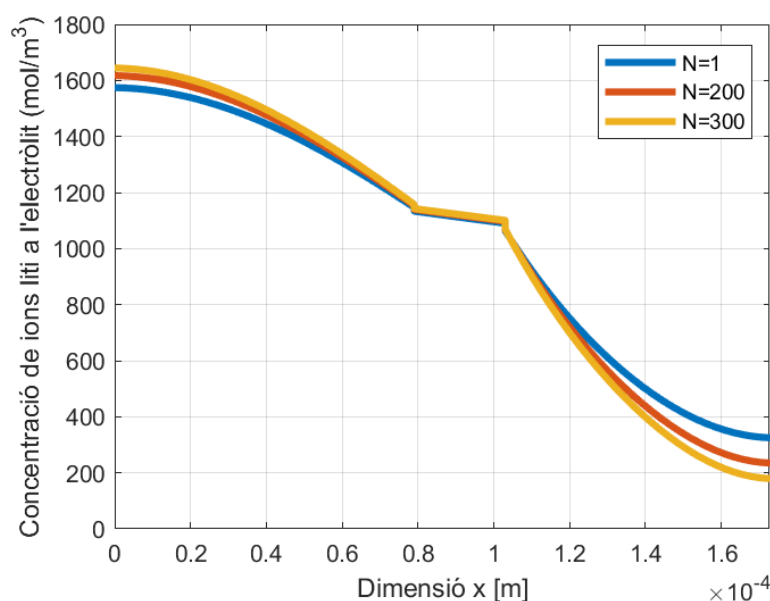


Figura 6.15. Concentració de ions liti en la fase electrolítica respecte la dimensió x de la cel·la al final de la descàrrega per a diferents cicles N .

El model de pèrdua de capacitat desenvolupat és capaç de simular l'envelliment de cel·les d'ió liti respecte al nombre de cicles per a taxes moderades pel que fa als mecanismes de degradació utilitzats. El model també pot explicar una major pèrdua de capacitat a temperatures elevades perquè la velocitat de la reacció secundària augmenta a altes temperatures. La incorporació de la reacció de deposició de liti en el model existent podria predir el comportament de la bateria en condicions de sobrecàrrega. Altres reaccions com l'oxidació de l'electròlit o transformacions de fase també podrien ser incloses en el model de disminució de la capacitat per aconseguir millors prediccions.

Els resultats obtinguts de la simulació d'una cel·la carregada i descarregada a una velocitat de $C/25$ només són vàlids per a conèixer les mesures properes a l'equilibri en el primer cicle de la bateria. El

model de pèrdua de capacitat presentat en aquest treball no és vàlid per a descriure l'envelliment de bateries carregades i descarregades a taxes baixes.

6.3.2. Generació d'entropia irreversible

En aquesta secció s'analitzen els resultats obtinguts a partir del model matemàtic de generació d'entropia irreversible aplicant conjuntament les equacions que descriuen la pèrdua de capacitat per simular l'envelliment de la bateria. D'aquesta manera es podrà estudiar quina relació existeix entre la pèrdua de capacitat i la generació d'entropia irreversible en una bateria i com afecta l'envelliment de la bateria a la generació irreversible d'entropia.

L'estudi de la generació d'entropia es centra en una cel·la carregada a una velocitat de $C/2$ i descarregada a una velocitat de $3C/2$ perquè com ocorria amb la pèrdua de capacitat en l'apartat 6.3.1 la generació d'entropia és pràcticament nul·la quan es cicla la bateria a taxes baixes, fet discordant si es compara amb els resultats obtinguts per Ovejas Benedicto (2017).

La taxa de generació d'entropia irreversible per a cel·les LCO-NMC descarregades a una velocitat de $3C/2$ per a diferents cicles es presenten en la Figura 6.16. Els resultats obtinguts mostren que a mesura que la cel·la envelleix, la relació dS_i/dt augmenta, és a dir, que l'entropia irreversible es genera més ràpidament com més ciclada està la cel·la. Aquest comportament és degut a un augment en la magnitud de sobrepotencial.

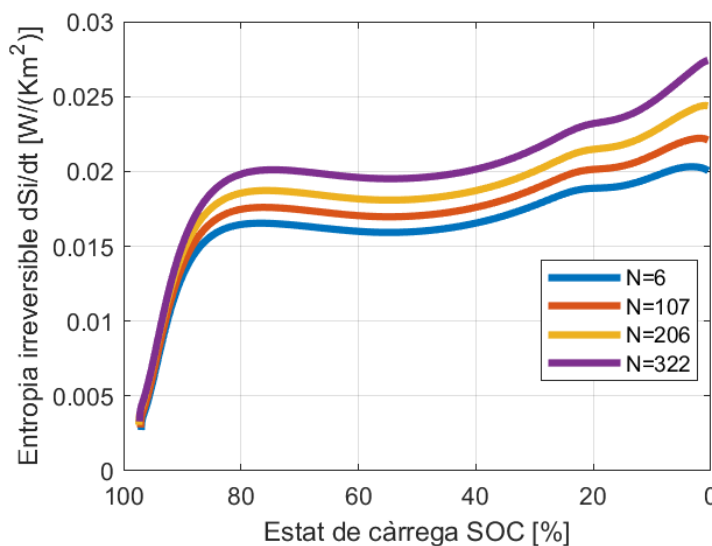


Figura 6.16. Producció d'entropia irreversible respecte el SOC a una taxa de descàrrega de $3C/2$ per a diferents cicles N .

Aquests resultats coincideixen parcialment amb els obtinguts experimentalment per Ovejas Benedicto (2017), i que es mostren en la Figura 6.17. A grans trets, la producció d'entropia

irreversible segueix la mateixa tendència en ambdós casos: la producció d'entropia irreversible és major com més envellida està la cel·la, i augmenta amb la profunditat de descàrrega. Tanmateix, si s'analitzen les gràfiques acuradament, hom pot advertir que la tendència creixent de les corbes a l'inici de la descàrrega és molt més pronunciada en la Figura 6.16. Així mateix, tampoc són coincidents al final de la descàrrega, sent en aquest cas el pendent de les corbes de la Figura 6.17 molt més significatiu. Una possible explicació seria que al final de la descàrrega té lloc un fenomen que produeix entropia irreversible i que no està relacionat amb la formació continua de la capa SEI.

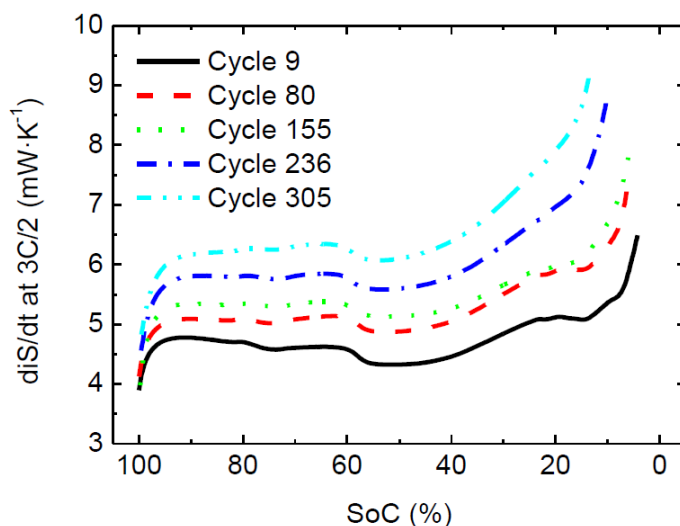


Figura 6.17. Producció d'entropia irreversible respecte el SOC a una taxa de descàrrega de $3C/2$ per a diferents cicles (Ovejás Benedicto, 2017).

Convé ressaltar que en la Figura 6.17, la generació d'entropia irreversible no està expressada per unitats d'àrea ja que les mesures són en tres dimensions, a diferència d'aquest treball en el qual l'entropia s'estudia en una dimensió i per consegüent l'entropia s'expressa per unitats d'àrea.

La Figura 6.18 i Figura 6.19 mostren la contribució de la producció d'entropia deguda a la calor òhmica i la producció d'entropia deguda a la calor de reacció en l'inici de la seva vida útil (BoL, en anglès *Beginning of Life*) i al final de la seva vida útil (EoL, en anglès *End of Life*). Com es pot apreciar, la generació d'entropia irreversible és deguda bàsicament a la calor òhmica en ambdós casos. Les pèrdues òhmiques són provocades per la resistència interna de la bateria, que degraden energia, produeixen calor i acceleren l'envelliment.

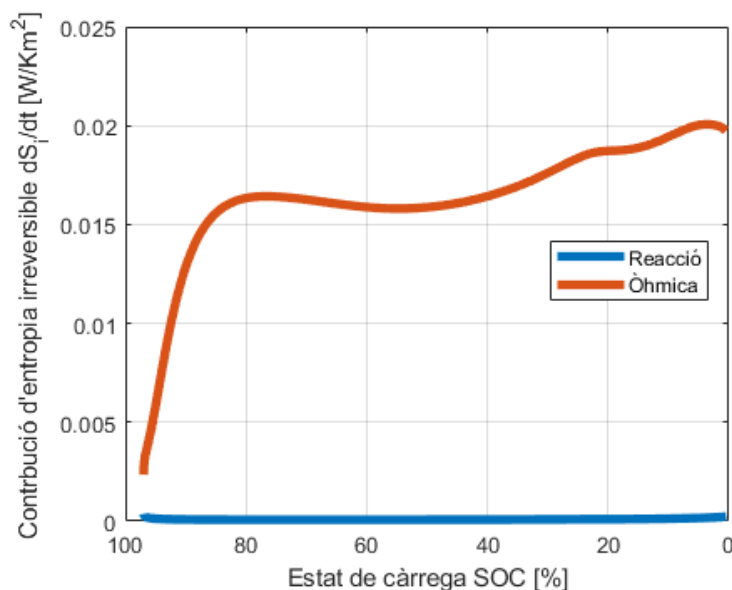


Figura 6.18. Contribució d'entropia irreversible respecte el SOC a una taxa de descàrrega de 3C/2 en el BoL.

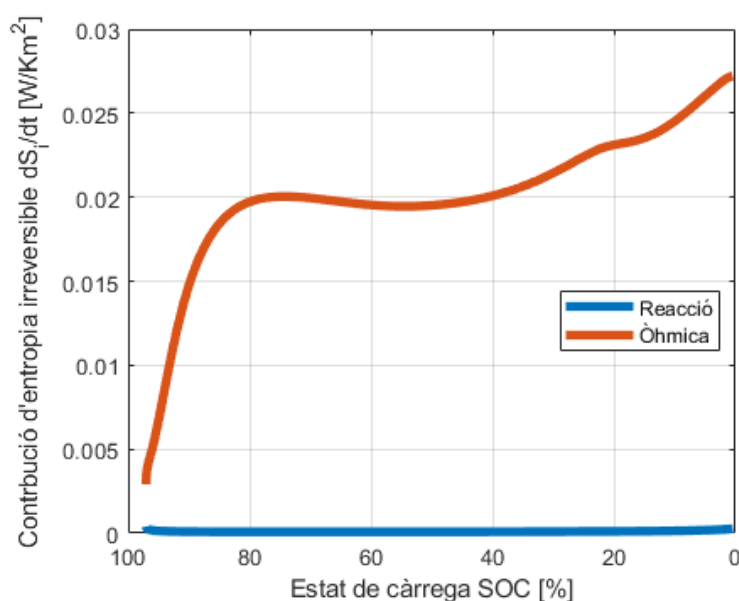


Figura 6.19. Contribució d'entropia irreversible respecte el SOC a una taxa de descàrrega de 3C/2 en l'EoL.

Per il·lustrar el total d'entropia irreversible generada en cada cicle s'exposa la Figura 6.20. La producció d'entropia irreversible augmenta linealment amb el nombre de cicle i la dispersió del conjunt de dades és menyspreable. Aquesta tendència es contraposa a la Figura 6.6, ja que mentre la variació de la capacitat amb el ciclat cada vegada és menor, la variació d'entropia irreversible segueix augmentant respecte al nombre de cicle.

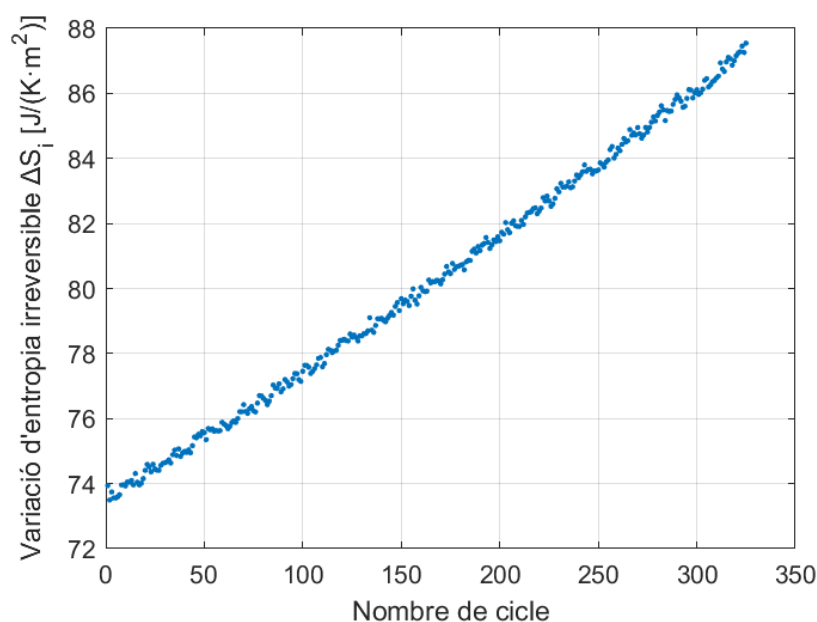


Figura 6.20. Variació d'entropia irreversible en cada cicle a una taxa de descàrrega de $3C/2$.

Sumant la producció d'entropia durant tota la vida útil de la bateria es determina que la generació d'entropia irreversible total és de $2.6 \cdot 10^4 \text{ J/(K} \cdot \text{m}^2)$.

A continuació es representa la producció d'entropia irreversible per unitat de volum a diferents SOC's respecte a la dimensió x per a una velocitat de descàrrega de $3C/2$. La dimensió x s'estén des del col·lector de corrent negatiu ($x = 0$) fins al col·lector de corrent positiu ($x = L$). En la Figura 6.21 es mostra en el BoL i en la Figura 6.22 es mostra en l'EoL. La producció d'entropia irreversible segueix la mateixa tendència en ambdós estats de vida de la bateria, sent major la producció entropia en l'EoL com s'havia demostrat abans. Si s'analitza com varia la producció d'entropia irreversible al llarg de la dimensió x de la cel·la es pot apreciar que la producció d'entropia irreversible és major en la interfície elèctrode-separador, sent molt més pronunciada en l'elèctrode negatiu. Una explicació possible seria que durant la descàrrega es genera més calor òhmica en l'elèctrode negatiu a causa de la capa SEI que en l'elèctrode positiu a causa de la capa passivant. Pel que fa a l'estat de càrrega, tot i que el pic que es troba en la interfície de l'elèctrode negatiu i el separador és major com menys descarregada estigui la bateria, la generació d'entropia al llarg dels dos elèctrodes és major com més descarregada està. Aquests resultats coincideixen amb la Figura 6.16, on la producció d'entropia augmenta amb la profunditat de descàrrega.

La producció d'entropia irreversible durant la càrrega segueix la mateixa tendència que la Figura 6.21 i Figura 6.22, però amb una producció global d'entropia menor. No es presenten els gràfics perquè no es creu rellevant i no aporta cap informació addicional.

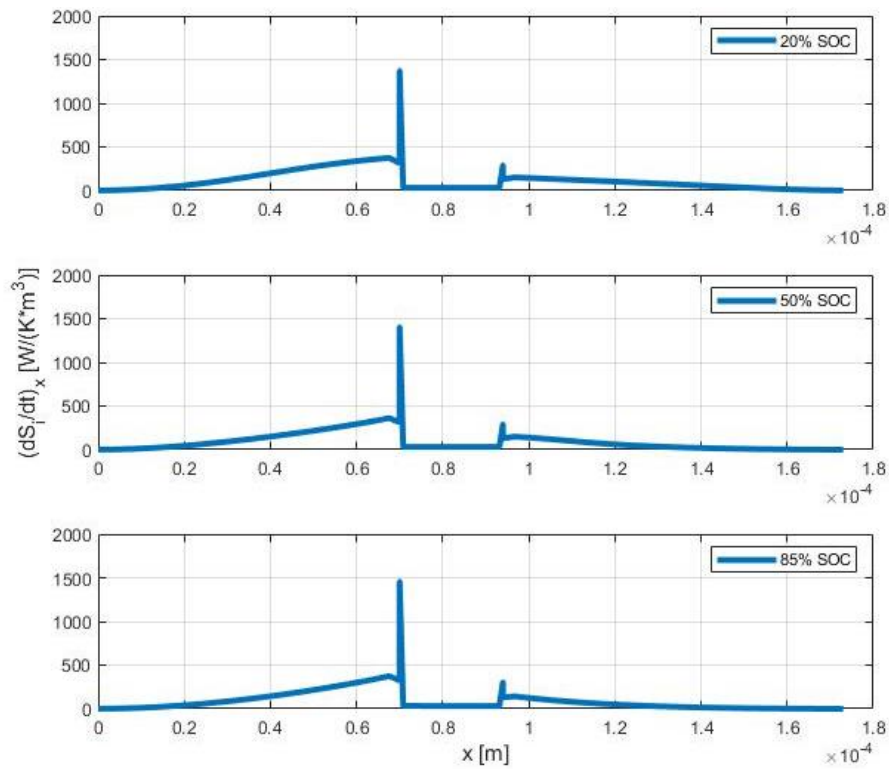


Figura 6.21. Producció d'entropia irreversible per unitat de volum durant la descàrrega a 3C/2 per a diferents valors de SOC respecte la dimensió x , en el BoL.

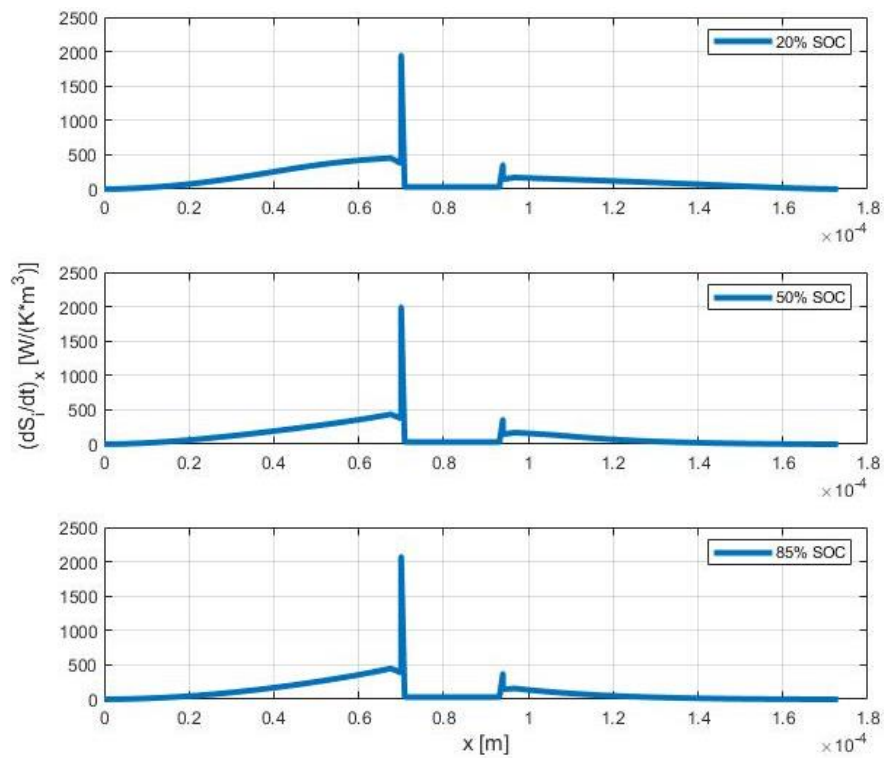


Figura 6.22. Producció d'entropia irreversible per unitat de volum durant la descàrrega a 3C/2 per a diferents valors de SOC respecte la dimensió x , en l'EoL.

Les tres variables que intervenen en la generació d'entropia (Eq. 5.12) són el flux de calor òhmica, el flux de calor deguda a la reacció i la temperatura. Per tal d'estudiar més detalladament l'entropia s'estudiaran com canvien aquestes variables amb l'estat de càrrega i el nombre de cicle. En la Figura 6.23 es pot visualitzar el flux volumètric mitjà de calor òhmica, obtingut a partir de la mitjana dels fluxos volumètrics de calor òhmica de cada volum de control de la cel·la. La tendència que segueixen les corbes coincideix amb les del gràfic que descriu la generació d'entropia irreversible (Figura 6.16). L'augment del flux volumètric mitjà de calor òhmica es pot explicar si es considera l'anàlisi realitzada anteriorment de la Figura 6.13: un descens de la porositat amb el ciclat provoca uns gradients de concentració més pronunciats en la fase electrolítica. Per consegüent, com l'equació que computa el flux volumètric de calor òhmica (Eq. 4.34) conté sumant el terme de la variació de concentració de l'electròlit amb la dimensió x , aleshores el seu valor serà major amb el ciclat.

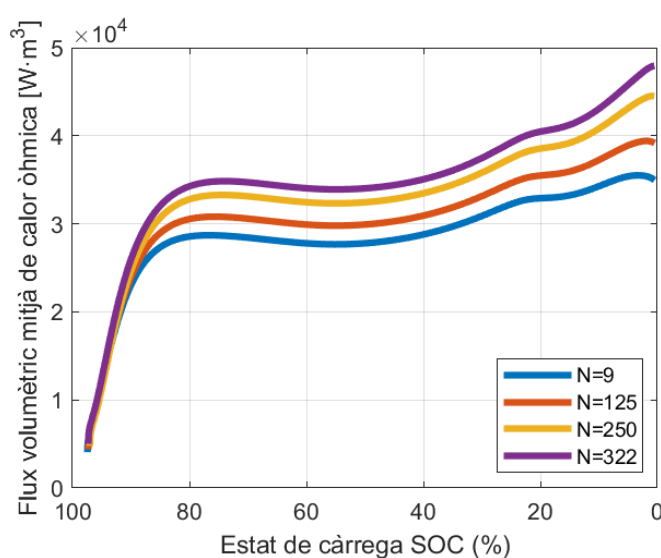


Figura 6.23. Flux volumètric mitjà de calor òhmica respecte el SOC durant la descàrrega a 3C/2 per a diferents cicles N .

L'estudi del flux volumètric mitjà de calor deguda a la reacció s'exclou perquè s'ha demostrat a la Figura 6.18 i Figura 6.19 que la producció d'entropia irreversible és deguda fonamentalment a la calor òhmica. Pel que fa al perfil de temperatures en la descàrrega, es mostra en la Figura 6.24. Després de representar el perfil de temperatures en diferents punts de control de la cel·la s'ha comprovat que són iguals. Per aquest motiu, el perfil de temperatures que es presenta en la Figura 6.24 és vàlid per a qualsevol coordenada x de la cel·la. En el gràfic s'observa que la temperatura assoleix valors més alts quant més envellida està la cel·la. Pel que fa a l'estat de càrrega, la temperatura decreix lleugerament a l'inici a causa principalment d'una modificació estructural interna que consisteix en un procés endotèrmic. Posteriorment, la temperatura augmenta per la generació de calor deguda a la resistència òhmica (efecte Joule), que a l'hora va dissipant calor al medi exterior per convecció. D'acord amb Torchio et al. (2016), el pendent tan pronunciat que exhibeix la corba de temperatura al

final de la descàrrega és degut principalment a què la concentració de l'electròlit tendeix a zero en l'elèctrode positiu per l'alta velocitat de descàrrega. Arran d'aquesta gràfica, s'ha optat per representar també el perfil de temperatures durant la càrrega de la bateria (Figura 6.25). Partint de les temperatures finals assolides en la descàrrega, es pot apreciar un descens significatiu de temperatura a l'inici de la càrrega. L'explicació més factible és que la densitat de corrent aplicat ($C/2$) és menor i gràcies a l'intercanvi de calor amb l'entorn la cel·la pot refredar-se. Per últim, convé ressaltar que el SOH no influeix gairebé en la temperatura de la cel·la durant la càrrega.

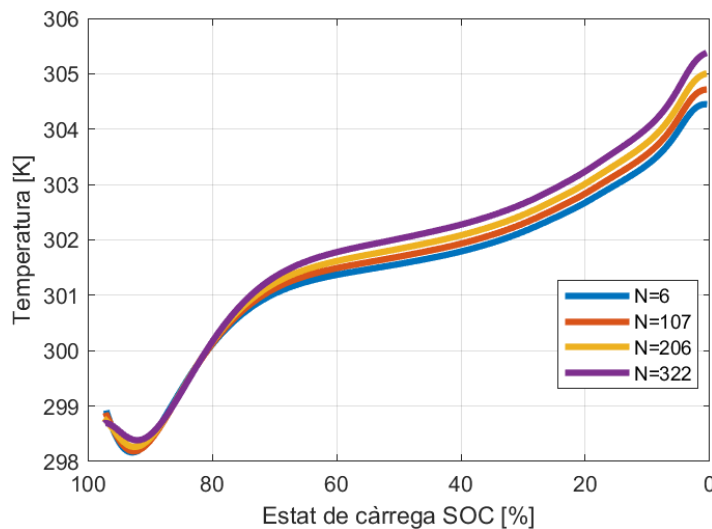


Figura 6.24. Temperatura de la cel·la respecte el SOC durant la descàrrega a $3C/2$ per a diferents cicles N .

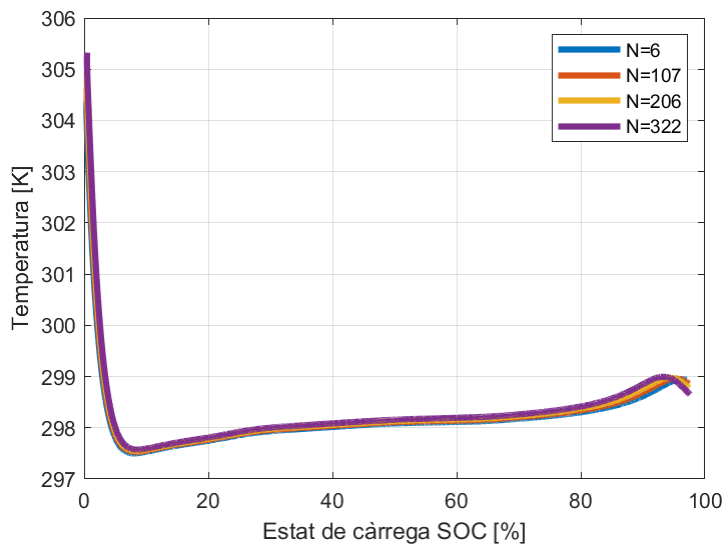


Figura 6.25. Temperatura de la cel·la respecte el SOC durant la càrrega a $C/2$ per a diferents cicles N .

Fins ara s'ha estudiat la generació d'entropia irreversible durant la descàrrega. A continuació es considera com varia la producció d'entropia irreversible durant la càrrega (Figura 6.26). En el gràfic es

pot visualitzar com la generació d'entropia irreversible decreix significativament partint des de l'estat final en què es trobava la cel·la en la descàrrega (Figura 6.16). L'explicació a aquest fenomen és la densitat de corrent aplicada, que és menor en comparació amb la càrrega, i com a conseqüència el flux de calor òhmica és menor. D'aquest estudi es pot inferir que la producció d'entropia irreversible està més influenciada per la velocitat de càrrega i descàrrega que per l'envelliment de la bateria. Convé recordar que el mecanisme de creixement de la pel·lícula SEI només està modelitzat durant la càrrega, no obstant això, la producció d'entropia irreversible és major durant la descàrrega.

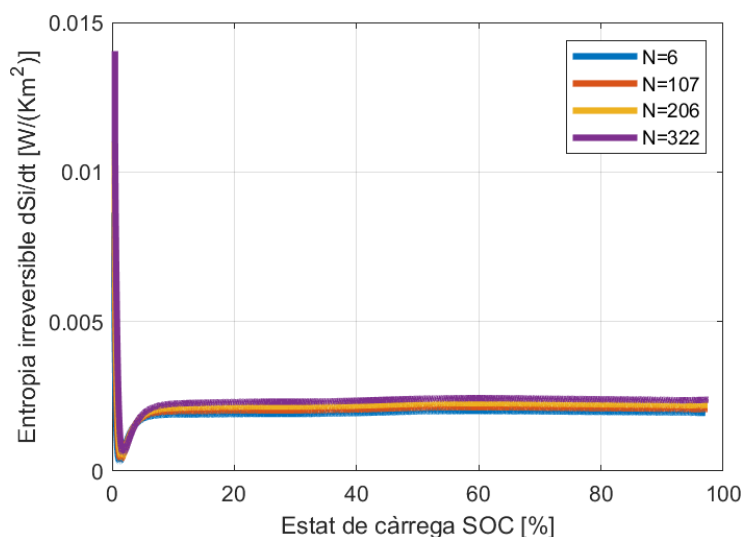


Figura 6.26. Producció d'entropia irreversible respecte el SOC durant la càrrega a C/2 per a diferents cicles N .

Finalment, s'analitza com varia la resistència interna de la bateria amb el nombre de cicle. D'acord amb Ramadass et al. (2004), el canvi en l'estequiometria (LLI) produeix un augment en la resistència interna de la bateria. D'altra banda, Sikha, Popov i White (2004) afirmen que la disminució de la porositat introdueix gradients de concentració més pronunciats (Figura 6.15), el que es tradueix en un valor més alt de sobrepotencial. Per consegüent, la disminució de la porositat amb el cicle provoca un augment de la resistència interna de la bateria (Eq. 5.1) cada vegada major. Així mateix, la conductivitat elèctrica efectiva i el coeficient de difusió efectiu de la fase sòlida disminueixen a causa del descens de porositat, el que provoca també una major polarització de la concentració i un augment de la resistència interna. En la Figura 6.27 es representa l'augment de la resistència interna de la cel·la respecte al nombre de cicle. Com la intensitat de corrent aplicada roman constant entre cicles, l'augment de resistència només depèn de la variació del valor de sobrepotencial. En la figura s'aprecia que el creixement és polinòmic. L'ajust polinòmic de segon grau es presenta en el gràfic.

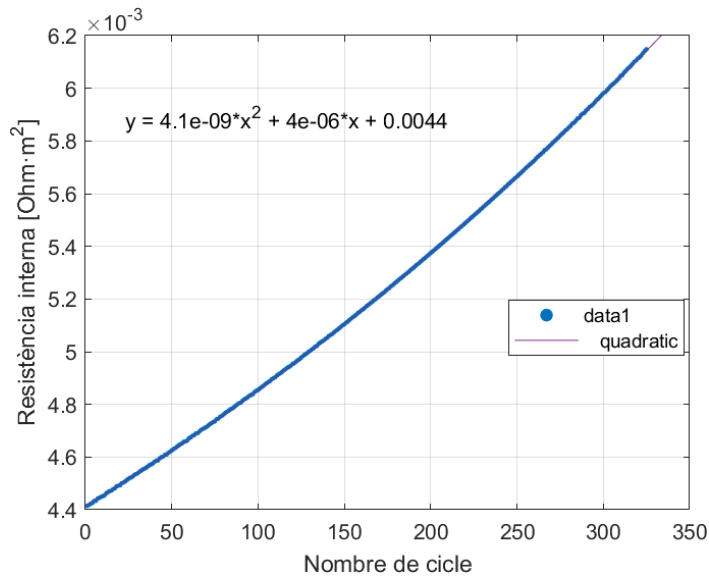


Figura 6.27. Resistència interna de la cel·la respecte el nombre de cicle al final de la descàrrega.

En la Figura 6.28 es presenta com varia la resistència interna de la cel·la amb el SOC a una taxa de descàrrega de $3C/2$ per a diferent nombre de cicle. Es pot comprovar que la tendència de les corbes coincideix exactament amb les corbes de producció d'entropia irreversible (Figura 6.16). D'aquest comportament es dedueix que la producció d'entropia irreversible està relacionada directament amb l'augment de resistència interna de la cel·la. Altrament, comparant la variació d'entropia irreversible en funció del nombre de cicle amb la resistència interna respecte al nombre de cicle (Figura 6.20 i Figura 6.27) també s'obté aquesta conclusió.

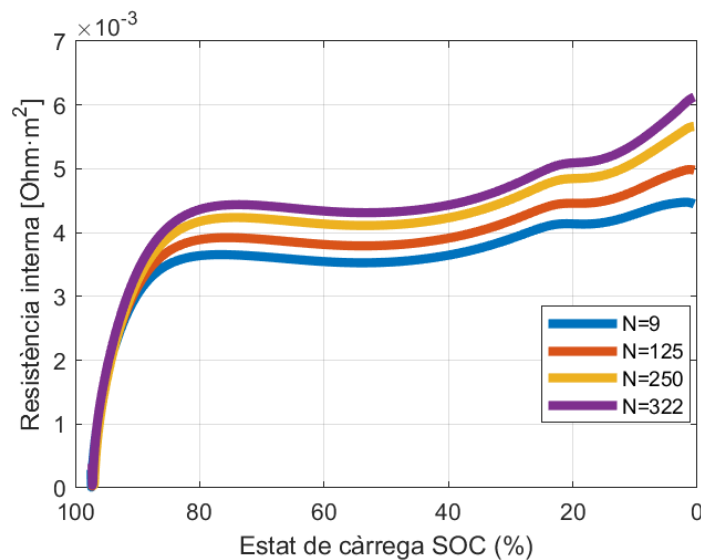


Figura 6.28. Resistència interna de la cel·la respecte el SOC a una taxa de descàrrega de $3C/2$ per a diferents cicles N .

Amb aquest estudi es determina que la producció d'entropia irreversible no es relaciona directament amb la pèrdua de capacitat ja que mentre el descens de capacitat disminueix amb el nombre de cicle (Figura 6.6), la producció d'entropia irreversible segueix augmentant (Figura 6.20). Tanmateix, sí que es pot relacionar la generació d'entropia irreversible amb la pèrdua de material actiu causada pel creixement de la pel·lícules superficials dels elèctrodes. Aquest fenomen provoca un descens de porositat i al seu torn un augment de resistència interna de la cel·la, que es tradueix en un increment de la generació d'entropia irreversible. La dependència de producció d'entropia irreversible i nombre de cicle és més notable com més alta sigui la densitat de corrent aplicada.

7. Anàlisi de l'impacte ambiental

Generalment, les bateries són considerades com un recurs per a emmagatzemar energia i no solen ser objecte de molt debat ambiental. En particular, es poden usar com a font d'alimentació en vehicles elèctrics, que recuperen l'energia que d'una altra manera es dissiparia durant la frenada, o per emmagatzemar electricitat renovable produïda per turbines eòliques i panells solars. Tanmateix, les bateries requereixen grans quantitats d'una àmplia varietat de metalls i minerals en el seu procés de fabricació. Aquests materials sovint s'extreuen, es produeixen i es transporten emetent gasos d'efecte hivernacle, com el CO_2 , i altres contaminants a l'atmosfera, deixant com a conseqüència una petjada ambiental significativa. Així mateix, l'ús i el consum d'aquests recursos produeixen residus. Si aquests residus no es tracten adequadament, contribueixen a l'impacte ambiental. Especialment, són motiu de preocupació ambiental els metalls tòxics que acaben en processos d'incineració o en abocadors.

En concret, les bateries que requereixen major energia en termes de producció són les bateries d'ió liti i les de níquel i hidrur metàl·lic. A més, les bateries d'ió liti són les que generen una major quantitat de CO_2 en la seva fase de producció (Julien et al. 2016).

Per tal de disminuir l'impacte ambiental dels sistemes de bateries d'ió liti, Torabi i Ahmadi (2020) proposen que el desenvolupament de tecnologies de bateries ha de tenir com a objectiu augmentar la seva vida útil, el reciclatge de materials i l'obtenció de majors densitats d'energia. D'altra banda, per minimitzar l'impacte ambiental derivat de l'ús de metalls en els sistemes de bateries, plantegen que els futurs dissenys de bateria haurien d'emprar metalls amb una ocurrència natural relativament alta i s'haurien d'implementar regulacions per disminuir la necessitat de metalls verges. Finalment suggereixen que per augmentar l'eficiència energètica general dels sistemes de bateries els esforços han de centrar-se principalment en millorar l'eficiència de càrrega i descàrrega.

Amb la finalitat d'allargar la vida útil d'una bateria s'han d'estudiar les condicions de funcionament per obtenir algoritmes de càrrega optimitzats i regular la temperatura de la bateria per evitar una degradació prematura. Aquesta anàlisi es podria fer a través del codi de Matlab que proposa aquesta tesi. Els paràmetres d'entrada es poden variar segons els diferents dissenys de bateria, aconseguint així optimitzar la bateria per a un rendiment màxim. D'altra banda, l'anàlisi de l'envelliment de la bateria que es planteja en aquest treball es pot utilitzar per a determinar la seva pèrdua de capacitat. D'aquesta manera, es pot conèixer en quin instant de temps la bateria deixa de ser apte per a una determinada aplicació i es podria estudiar per a quina altra pràctica podria ser útil una bateria en aquell SOH. En altres paraules, es contribuiria a reduir l'impacte ambiental mitjançant el concepte

d'economia entròpica, en la qual, la segona llei de la termodinàmica imposa els límits d'aprofitament dels recursos naturals.

Finalment convé ressaltar que si les simulacions no es realitzen acuradament, pot derivar en unes conclusions errònies a l'hora de determinar el funcionament de la bateria i per consegüent en un malbaratament dels recursos.

Conclusions

En termes generals, aquest projecte assoleix els objectius plantejats a l'inici del treball.

En primer lloc, s'ha presentat una descripció detallada del model electroquímic unidimensional que s'utilitza freqüentment en publicacions científiques per a modelitzar el comportament dinàmic de les bateries d'ió liti.

A continuació, s'ha exposat un model matemàtic preliminar d'envelliment per a bateries d'ió liti englobant les idees de diversos autors. Aquest model considera les causes principals de la pèrdua de capacitat en les bateries d'ió liti, que són el creixement continu de la pel·lícula SEI en l'elèctrode negatiu i el creixement continu de la pel·lícula passivant en l'elèctrode positiu. Aquests mecanismes de degradació es modelitzen a partir d'una disminució de l'estequiometria de la cel·la i d'un descens de la porositat i l'àrea superficial específica dels elèctrodes.

D'altra banda, s'ha proposat un model matemàtic que descriu la producció d'entropia irreversible de la bateria amb el ciclat. Per al càlcul de l'entropia irreversible s'ha considerat el flux de calor òhmica i el flux de calor deguda a la reacció.

A partir del codi de Matlab "LIONSIMBA", publicat per Torchio et al. (2016), que permet simular una bateria d'ió liti en un semi-cicle de càrrega o descàrrega, s'ha implementat el ciclat continuat i el mecanisme de pèrdua de capacitat per tal de simular l'envelliment d'una bateria d'ió liti. El producte final és un programa de Matlab robust, reutilitzable i entenedor que és capaç de descriure el comportament dinàmic de les bateries d'ió liti per a velocitats de càrrega moderades.

Posteriorment, s'ha simulat una cel·la d'ió liti de tipus LCO-NMC, detallant tots els paràmetres de cel·la utilitzats així com la configuració del simulador.

Els resultats obtinguts es corresponen amb les dades experimentals proporcionades per Ovejas Benedicto (2017): la capacitat disminueix amb el nombre de cicles. Tanmateix, la disminució de la capacitat simulada és menor que l'obtinguda experimentalment. Aquest fet es pot atribuir a què el model matemàtic no contempla tots els fenòmens de degradació que tenen lloc a la bateria. D'altra banda, la porositat i l'àrea superficial específica disminueixen amb el nombre de cicles, com havien predit els autors del model matemàtic. Així mateix s'ha comprovat que la disminució de la porositat (LAM) introdueix gradients de concentració més pronunciats, el que es tradueix en un valor més alt de sobrepotencial i un augment de la resistència interna.

Finalment, amb aquest estudi s'ha determinat que la producció d'entropia irreversible no es relaciona directament amb la pèrdua de capacitat, ja que mentre el descens de capacitat disminueix

amb el nombre de cicle, la producció d'entropia irreversible segueix augmentant. Tanmateix, sí que es pot relacionar aquest augment de generació d'entropia irreversible amb l'augment cada vegada més significatiu en la resistència interna de la cel·la. Aquesta tendència en la resistència interna de la cel·la és causada per uns gradients de concentració més pronunciats en l'electròlit, que són resultat del descens de porositat en els elèctrodes (LAM) degut a les reaccions secundàries considerades. A partir d'aquest raonament es conclou que l'entropia irreversible és una magnitud que podria ser útil en l'anàlisi de l'envelliment d'una bateria. Altrament, també es demostra que la pèrdua de capacitat i la generació d'entropia irreversible són dues conseqüències diferents del descens de porositat.

Aquest projecte es pot considerar com una primera ampliació del codi LIONSIMBA però encara és possible enriquir-lo més introduint noves característiques. Per tal de millorar el programari s'hauria d'afegir la modelització d'altres mecanismes de degradació existents en les bateries d'ió liti. Així mateix, futurs treballs podrien explotar encara més el codi actual estudiant l'envelliment d'altres químiques de bateries d'ió liti, definint altres escenaris de simulació o usant una configuració diferent del simulador. Per tal de fer una comparació més acurada amb dades experimentals caldria també mesurar tots aquells paràmetres que requereix el simulador per evitar fer suposicions.

Anàlisi Econòmica

En aquest capítol s'exposa l'avaluació econòmica del projecte, que ha estat desenvolupat durant 5 mesos. En aquest cas, el concepte d'ingrés no es aplicable, ja que no es produeix cap entrada de capital. Per consegüent, l'estudi es centrarà únicament en el concepte de despeses.

Per començar es presenten les despeses del personal. Es consideren dues categories, la de l'estudiant que realitza el projecte i la del professorat que proporciona assessorament. Es suposa que l'estudiant cobra el sou d'un estudiant en pràctiques (15€/h). A la Taula 7 es desglossa el nombre d'hores invertides per l'estudiant en cada tasca del projecte. Pel que fa als tutors del treball, considerant les tres sessions presencials, les quatre sessions virtuals, un seminari i tot el suport proporcionat a través de correu electrònic, es comptabilitza que el cost total d'ambdós docents ascendeix a 2000€. Aquesta despesa es mostra en concepte de "Consultoria docència" a la Taula 10, on es detalla la despesa total del projecte.

A la Taula 8 es descriu la despesa energètica, que es refereix a l'import a pagar per l'energia elèctrica que s'ha consumit en la realització del projecte. En el càlcul de despesa energètica no es considera el cost fix de l'electricitat per al seu còmput, es centra únicament en la part variable, lligada al consum. Per conèixer el cost de l'electricitat, s'ha consultat la pàgina web de la comercialitzadora pública *Barcelona Energia* (2020). S'ha utilitzat el preu unitari per a potències contractades inferior a 15 kW amb una tarifa 2.0A. Per a la realització del projecte únicament s'ha emprat un ordinador, el consum del qual és de 250 W. Es suposa que el total d'hores que s'ha utilitzat l'ordinador és el nombre total d'hores de treball.

Pel que fa al cost del *software*, la llicència del programa base de Matlab® R2019b per a l'estudiant és de 69€. El *software* MS Office® són 7€/mes, el que equival a un total de 35€ per als 5 mesos de treball. Com es desconex el preu de la subscripció de la universitat a les revistes científiques consultades, s'ometrà aquest concepte. En referència al cost del *hardware*, no es considera perquè és un actiu fix que ja estava disponible prèviament al treball.

Finalment la Taula 10 mostra la despesa total associada al projecte, obtinguda a partir de la suma dels conceptes exposats anteriorment, que ascendeix a aproximadament 13000€. Es pot comprovar que la major part de recursos econòmics està destinada a recursos humans.

Taula 7. Despesa de personal: Estudiant.

Concepte	Hores (h)	Preu (€/h)	Cost (€)
Cerca bibliogràfica	200	15.00	3000.00
Desenvolupament del model	100	15.00	1500.00
Implementació en Matlab®	140	15.00	2100.00
Simulacions	100	15.00	1500.00
Memòria	170	15.00	2550.00
Total	710		10650.00

Taula 8. Despesa energètica.

Concepte	Consum (kW)	Hores (h)	Preu (€/kWh)	Cost (€)
PC (i5-7400@3Ghz)	0.250	710	0.13289	23.59
Impost elèctric (5.11269%)				1.21
IVA (21%)				5.21
Total				30.01

Taula 9. Despesa de *software*.

Concepte	Cost (€)
Llicència MS Office®	35.00
Llicència Matlab® R2019b	69.00
IVA (21%)	21.84
Total	125.84

Taula 10. Despesa total.

Concepte	Cost (€)
Despesa de personal: Estudiant	10650.00
Despesa energètica	30.01
Despesa de <i>software</i>	125.84
Consultoria docència	2000.00
Total	12805.85

Bibliografia

Barcelona Energia. Operador elèctric metropolità [en línia]. Barcelona: 2020. [Consulta: 16 juny 2020]. Disponible a: <www.barcelonaenergia.cat>.

Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: fundamentals and applications*. Segona edició. EUA: John Wiley & Sons, 2001. ISBN 9780471043720.

Bergveld, H.J.; Kruijt, W.S.; Notten, P.H.L. *Battery management systems, design by modelling*. Països Baixos: Springer, 2002. ISBN 9789401708432.

Birkel C. R.; Roberts M. R.; McTurk E.; Bruce P. G.; Howey, D. A. Degradation diagnostics for lithium ion cells. *Journal of Power Sources* [en línia]. 2017, vol. 341, p. 373-386. eISSN 0378-7753, [Consulta: 10 maig 2020]. Disponible a: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.011>>.

Bruce, P. G. Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics* [en línia]. September 2008, vol. 179, p. 752-760. eISSN 1872-7689, [Consulta: 10 abril 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.095>>.

Callister, W.D.; Rethwisch, D.G. *Ciencia e ingeniería de materiales*. Segona edició. Barcelona: Editorial Reverté, 2016. ISBN 9788429172515.

Capron, O.; Jaguemont, J.; Gopalakrishnan, R.; Van den Bossche, P.; Omar, N.; Van Mierlo, J. Impact of the Temperature in the Evaluation of Battery Performances During Long-Term Cycling - Characterisation and Modelling. *Applied sciences* [en línia]. 2018, vol. 8, no. 8, 1364. eISSN 2076-3417, [Consulta: 17 maig 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.3390/app8081364>>.

Christensen, J.; Newman, J. Stress generation and fracture in lithium insertion materials. *Journal of Solid State Electrochemistry* [en línia]. 2006, vol.10, p. 293-319. eISSN 1433-0768, [Consulta: 10 maig 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1007/s10008-006-0095-1>>.

COMSOL Inc. COMSOL Multiphysics® Material Library [Base de dades]. (Versión 5.5). [Consulta: 12 maig 2020]. Disponible a: <<https://www.comsol.com/material-library>>.

Deshpande, R.; Verbrugge, M.; Cheng, Y-T.; Wang, J.; Liu, P. Battery Cycle Life Prediction with Coupled Chemical Degradation and Fatigue Mechanics. *Journal of The Electrochemical Society* [en línia]. 2012, vol. 159, no. 10, p. A1730-A1738. eISSN 1945-7111, [Consulta: 10 maig 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1149/2.049210jes>>.

Devie, A.; Baure, G.; Dubarry, M. Intrinsic Variability in the Degradation of a Batch of Commercial 18650 Lithium-Ion Cells. *Energies* [en línia]. 2018, vol. 11, no. 5, 1031. eISSN 1996-1073, [Consulta: 20 maig 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.3390/en11051031>>.

Dunn, J. B.; James, C.; Gaines, L.; Gallagher, K.; Qiang, D.; Kelly, J. C. Material and Energy Flows in the Production of Cathode and Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *U.S. Department of Energy. Office of Scientific and Technical Information* [en línia]. Setembre 2015. doi: 10.2172/1224963 [Consulta: 1 abril 2020]. Disponible a <<https://www.osti.gov/servlets/purl/1224963>>.

Fargas Bidó, A. Estudi 2D d'una bateria d'hidrur metàl·lic [en línia]. Treball final de grau, UPC, Escola d'Enginyeria de Telecomunicació i Aeroespacial de Castelldefels. Departament d'Enginyeria d'Aeroports, 2018 [Consulta: 27 febrer 2020]. Disponible a: <<http://hdl.handle.net/2117/119627>>.

Gao, Y.; Jiang, J.; Zhang, C.; Zhang, W.; Ma, Z.; Jiang, Y. Lithium-ion battery aging mechanisms and life model under different charging stresses. *Journal of Power Sources* [en línia]. 15 Juliol 2017, vol. 356, p. 103-114. ISSN 0378-7753 [Consulta: 17 març 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.084>>.

Guo, M.; Sikha, G.; White, R. E. Single-Particle Model for a Lithium-Ion Cell: Thermal Behavior. *Journal of The Electrochemical Society* [en línia]. 2011, vol. 158, no. 2, p. A122-A132. eISSN 1945-7111, [Consulta: 13 maig 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1149/1.3521314>>.

Julien, C.; Mauger, A.; Vijn, A.; Zaghbi, K. *Lithium Batteries. Science and Technology*. Suïssa: Springer International Publishing, 2016. ISBN 9783319191072.

Kumaresan, K.; Sikha, G.; White, R. E. Thermal Model for a Li-Ion Cell. *Journal of The Electrochemical Society* [en línia]. 2008, vol. 155, no. 2, p. A164-A171. eISSN 1945-7111, [Consulta: 10 abril 2020]. Disponible a: <<http://dx.doi.org/10.1149/1.2817888>>.

Legrand, N.; Raël, S.; Knosp, B.; Hinaje, M.; Desprez, P.; Lapique, F. Including double-layer capacitance in lithium-ion battery mathematical models. *Journal of Power Sources* [en línia]. November 2013, vol. 251, p. 370-378. eISSN 0378-7753, [Consulta: 21 abril 2020]. Disponible a: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.044>>.

Levine, I. N. Principios de fisicoquímica. 6ª edició. Mèxic: McGraw-Hill, 2014. ISBN 9786071509888.

Lithium Ion ICR18650 C2 2800mAh. Seoul: LG Chem Ltd., 2010. LRB-PS-CY2800_C2_Rev2.

Luque Solanich, E. Modelització de bateries de liti per a determinar el seu envelliment [en línia]. Treball final de grau, UPC, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona. Departament d'Enginyeria Química, 2019 [Consulta: 20 febrer 2020]. Disponible a: <<http://hdl.handle.net/2117/173998>>.

Miró Jané, P. Electro-thermal modeling of electrochemical batteries [en línia]. Treball final de grau, UPC, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona. Departament d'Enginyeria Química, 2017. [Consulta: 10 febrer 2020]. Disponible a: <<http://hdl.handle.net/2117/105259>>.

Nagpure, S.C.; Bhushan, B.; Babu, S.S. Multi-Scale Characterization Studies of Aged Li-Ion Large Format Cells for Improved Performance: An Overview. *Journal of The Electrochemical Society* [en línia]. 2013, vol. 160, no. 11, p. A2111-A2154. eISSN 1945-7111, [Consulta: 25 maig 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1149/2.001311jes>>.

Northrop, P. W. C.; Venkatasailanathan, R.; Sumitava, D.; Subramanian, V. R. Coordinate Transformation, Orthogonal Collocation, Model Reformulation and Simulation of Electrochemical-Thermal Behavior of Lithium-Ion Battery Stacks. *Journal of The Electrochemical Society*. 2011, vol. 158, no. 12, p. A1461-A1477. eISSN 1945-7111, [Consulta: 10 abril 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1149/2.058112jes>>.

Osara, J.A.; Bryant, M. D. A Thermodynamic Model for Lithium-Ion Battery Degradation: Application of the Degradation-Entropy Generation Theorem. *Inventions* [en línia]. 2019, vol. 4, no. 2:23. eISSN 2411-5134, [Consulta: 19 març 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.3390/inventions4020023>>.

Ovejas Benedicto, V. J. Determination of the state of health of Li-ion batteries : the irreversible entropy production approach [en línia]. Tesi doctoral, UPC, Departament d'Enginyeria Electrònica, 2017 [Consulta: 10 abril 2020]. Disponible a: <<http://hdl.handle.net/2117/114625>>.

Plett, G. L. *Battery Management Systems, Volume I: Battery Modeling*. Massachusetts: Artech House, 2015. ISBN 9781630810238.

Prigogine, I. Time, structure, and fluctuations. *American Association for the Advancement of Science* [en línia]. 1978, vol. 201, no. 4358, p. 777-785. eISSN 1095-9203, [Consulta: 10 juny 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1126/science.201.4358.777>>.

Quinn, J. B.; Waldmann, T.; Richter, K.; Kasper, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M. Energy Density of Cylindrical Li-Ion Cells: A Comparison of Commercial 18650 to the 21700 Cells. *Journal of The Electrochemical Society* [en línia]. 2018, vol. 165, no. 14, p. A3284-A3291. eISSN 1945-7111, [Consulta: 31 maig 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1149/2.0281814jes>>.

Rahn, C.D.; Wang, C.-Y. *Battery Systems Engineering*. Regne Unit: John Wiley & Sons, 2013. ISBN 9781119979500.

Ramadass, P.; Haran, B.; Gomadam, P. M.; White, R.; Popov, B. N. Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society* [en línia]. January 2004, vol. 151, no. 2, p. A196-A203. eISSN 1945-7111, [Consulta: 21 abril 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1149/1.1634273>>.

Ramadass, P.; Haran, B.; White, R.; Popov, B. N. Capacity fade of Sony 18650 cells cycled at elevated temperatures Part I. Cycling performance. *Journal of Power Sources* [en línia]. 2002, vol. 112, no. 2, p. 606-613. eISSN 0378-7753, [Consulta: 11 maig 2020]. Disponible a: <[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00474-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00474-3)>.

Randall, A.V.; Perkins, R. D.; Zhang, X.; Plett, G. L. Controls oriented reduced order modeling of solid-electrolyte interphase layer growth. *Journal of Power Sources* [en línia]. March 2012, vol. 209, p. 282-288. eISSN 0378-7753, [Consulta: 20 abril 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.114>>.

Roth, E. P. *Thermal Abuse Performance of MOLI, Panasonic and Sanyo 18650 Li-Ion Cells*. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 2005. SAND2004-6721.

Safari, M.; Morcrette, M.; Teyssot, A.; Delacourt, C. Life-Prediction Methods for Lithium-Ion Batteries Derived from a Fatigue Approach: I. Introduction: Capacity-Loss Prediction Based on Damage Accumulation. *Journal of The Electrochemical Society* [en línia]. June 2010, vol. 157, no. 6, p. A713-A720. eISSN 1945-7111, [Consulta: 20 abril 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1149/1.3374634>>.

Santhanagopalan, S.; Guo, Q.; Ramadass, P.; White, R. E. Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion bateries. *Journal of Power Sources* [en línia]. 2006, vol. 156, no. 2, p. 620-628. eISSN 0378-7753, [Consulta: 6 abril 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.070>>.

Sarasketa-Zabala, E.; Aguesse, F.; Villarreal, I.; Rodriguez-Martinez, L.M.; Lopez, C. M.; Kubiak, P. Understanding Lithium Inventory Loss and Sudden Performance Fade in Cylindrical Cells during Cycling with Deep-Discharge Steps. *The Journal of Physical Chemistry* [en línia]. 2015, vol. 119, no. 2, p. 896-906. eISSN 1520-5215, [Consulta: 10 maig 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1021/jp510071d>>.

Schalkwijk W.v.; Scrosati, B. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Nova York: Kluwer Academic Publishers, 2002. ISBN 978-0-306-47356-2.

Sethuraman V.A.; Van Winkle, N.; Abraham, D. P.; Bower, A.F.; Guduru, P. R. Real-time stress measurements in lithium-ion battery negative-electrodes. *Journal of Power Sources* [en línia]. 2012, vol. 206, p. 334-342. eISSN 0378-7753, [Consulta: 16 abril 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.036>>.

Sikha, G.; Popov, B. N.; White, R.E. Effect of Porosity on the Capacity Fade of a Lithium-Ion Battery. *Journal of The Electrochemical Society* [en línia]. 2004, vol. 151, no. 7, p. A1104-A1114. eISSN 1945-7111, [Consulta: 26 maig 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1149/1.1759972>>.

Smith, K.A.; Rahn, C.D.; Wang, C.-Y. Control oriented 1D electrochemical model of lithium ion battery. *Energy Conversion and Management* [en línia]. Setembre 2007, vol. 48, p. 2565–2578. eISSN 0196-8904, [Consulta: 26 març 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.03.015>>.

Sturm, J.; Rheinfeld, A.; Zilberman, I.; Spingler, F. B.; Kosch, S.; Frie, F.; Jossen, A. Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging. *Journal of Power Sources* [en línia]. 2019, vol. 412, p. 204-223. eISSN 0378-7753, [Consulta: 28 maig 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.078>>.

The MathWorks Inc. MATLAB [Programa informàtic]. (Versió R2019b). Massachusetts, EUA: 2019. [Consulta: 10 març de 2020]. Disponible a: <https://es.mathworks.com/products/new_products/release2019b.html>.

Torabi, F.; Ahmadi, P. Chapter 9 Techno-economic assessment of battery systems. A: Torabi, F.; Ahmadi, P. *Simulation of Battery Systems: Fundamentals and Applications* [en línia]. Teheran: Academic Press, 2020, p. 311-352. ISBN 9780128162125 [Consulta: 3 juny 2020]. Disponible a: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816212-5.00013-1>>.

Torchio, M.; Magni, L.; Gopaluni, R. B.; Braatz, R. D.; Raimondo, D. M. LIONSIMBA: A Matlab Framework Based on a Finite Volume Model Suitable for Li-Ion Battery Design, Simulation, and Control. *Journal of the Electrochemical Society* [en línia]. 12 April 2016, vol. 163, no. 7, p. A1192-A1205. eISSN 1945-7111, [Consulta: 4 abril 2020]. Disponible a <<https://doi.org/10.1149/2.0291607jes>>.

Torchio, M.; Magni, L.; Gopaluni, R. B.; Braatz, R. D.; Raimondo, D. M. LIONSIMBA [Codi de MATLAB®]. (Versió 2.1). 2020. [Consulta: 29 març 2020]. Disponible a: <<http://sisdin.unipv.it/labsisdin/lionsimba.php>>.

Uitz, M.; Sternad, M.; Breuer, S.; Täubert, C.; Traußnig, T.; Hennige, V.; Hanzu, I.; Wilkening, M. Aging of Tesla's 18650 Lithium-Ion Cells: Correlating Solid-Electrolyte-Interphase Evolution with Fading in Capacity and Power. *Journal of The Electrochemical Society* [en línia]. 2017, vol. 164, no. 14, p. A3503-

A3510. eISSN 1945-7111, [Consulta: 11 maig 2020]. Disponible a: <https://doi.org/10.1149/2.0171714jes>.

Vélez Santa, J. F. Desarrollo de electrodos y electrolitos para baterías sólidas de ión litio en lámina delgada obtenidos por sol-gel [en línia]. Tesi doctoral, UAM, Departament de Química Inorgànica, 2015 [Consulta: 10 abril 2020]. Disponible a: <http://hdl.handle.net/10486/676123>.

Zhang, Y. and Wang, C.Y. Cycle-life characterization of automotive lithium-ion batteries with LiNiO_2 cathode. *Journal of The Electrochemical Society* [en línia]. 2009, vol. 156, no. 7, p. A527–A535. eISSN 1945-7111, [Consulta: 31 maig 2020]. Disponible a: <https://doi.org/10.1149/1.3126385>.

Zolis, A. K. Modelado electrotérmico de baterías de litio para determinar su envejecimiento mediante la entropía irreversible [en línia]. Treball final de grau, UPC, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona. Departament d'Enginyeria Química, 2017. [Consulta: 15 febrer 2020]. Disponible a: <http://hdl.handle.net/2117/112399>.

Annex A. Codi de Matlab®

En l'Annex A s'exposen els *scripts* i les funcions de Matlab que comprenen l'ampliació proposada del codi LIONSIMBA.

A1. Script Ciclat_Capacitat_Porositat_LCO_NMC

```
%% Ciclat_Capacitat_Porositat_LCO_NMC

%Aquest script forma part del TFG "Modelització de bateries de liti per
%simular l'efecte del seu envelliment". Paula Ventura, UPC-EEBE 2020.
%Atenció! Per usar aquest codi és necessari agregar-lo al programari
%LIONSIMBA toolbox
%(disponible a: http://sisdin.unipv.it/labsisdin/lionsimba.php)

%Simulació de l'envelliment d'una bateria d'ió liti de química LCO-NMC
%a partir de la pèrdua d'inventari de liti i material actiu, i càlcul de
%la pèrdua de capacitat.

clc
clear
close all

%% Inicialització

% Definir el temps d'integració
t0 = 0;
tstep = 10^4;

% Definir l'estructura d'estats inicials
initialState.Y = [];
initialState.YP = [];

% Definir l'estructura de paràmetres.
param{1} = Parameters_LCO_NMC(97);

param{1}.Np = 30;
param{1}.Ns = 30;
param{1}.Nn = 30;

param{1}.AbsTol = 1e-6;
param{1}.RelTol = 1e-6;

param{1}.OperatingMode = 1;
param{1}.TemperatureEnabled = 1;

param{1}.xi=1;%Paràmetre necessari per actualitzar l'àrea superficial
esp.
param{1}.sim_datalog_interval = 1;%Pas d'integració temporal
```

```
%Inhabilitar la informació en el CommandWindow per reduir el temps de
%simulació
param{1}.Scope = 0;
```

```
%Habilitar el model PDE complet
param{1}.SolidPhaseDiffusion = 3;
```

```
%Definir el valor de densitat de corrent a 1C
IC = param{1}.i_1C_density;
```

```
%% Simulació
```

```
%Número de cicles
n=325;
```

```
% Definir les matrius on s'emmagatzemaran els resultats
```

```
ce_tot          = cell(2*n,1);
Phis_tot        = cell(2*n,1);
t_tot           = cell(2*n,1);
Temperature_tot = cell(2*n,1);
SOC_tot         = cell(2*n,1);
Rint_tot        = cell(2*n,1);
OCV_tot         = cell(2*n,1);
film_tot        = cell(2*n,1);
filmfinal       = zeros(n,30);
lengthtime      = [];
jfluxside_tot   = cell(2*n,1);
Capacitat_tot_n = zeros(1,n);
Capacitat_tot_p = zeros(1,n);
csavg_tot       = cell(2*n,1);
eps_n_tot       = zeros(1,n);
eps_p_tot       = zeros(1,n);
asup_esp_n      = zeros(1,n);
asup_esp_p      = zeros(1,n);
```

```
%Ciclat
```

```
[CNominal_n,CNominal_p]=CalcCapacitat(1,param{1});
Capacitat_tot_n(1)=CNominal_n;
Capacitat_tot_p(1)=CNominal_p;
eps_n_tot(1)=param{1}.eps_n;
eps_p_tot(1)=param{1}.eps_p;
asup_esp_n(1)=param{1}.a_i(3);
asup_esp_p(1)=param{1}.a_i(1);
```

```
j=1;
```

```
for i=1:n
```

```
    tf = t0 + tstep;
    param{1}.cicle = i;
```

```
    if i==1
```

```
        %%% Procés de descàrrega %%%
        param{1}.EnableAgeing = 0;
        param{1}.CutoverSOC = 100;
        param{1}.CutoffSOC = 0.5;
```

```

results = startSimulation(t0,tf,initialState,-3*IC/2,param);

lengthtime = [lengthtime length(results.time{1})];
ce_tot{j} = results.ce{1};
SOC_tot{j} = results.SOC{1};
Phis_tot{j} = results.Phis{1};
Temperature_tot{j} = results.Temperature{1};
Rint_tot{j} = results.R_int{1};
OCV_tot{j} = results.Up{1}(:,1)-results.Un{1}(:,end);
t_tot{j} = results.time{1};
csavg_tot{j} = mean(results.cs_average{1},2);

%%% Procés de càrrega %%%
t0 = results.time{1}(end);
tf = t0 + tstep;
initialState = results.initialState;
param{1}.CutoffSOC = 0.1;
param{1}.CutoverSOC = 97;
param{1}.EnableAgeing = 1;
results = startSimulation(t0,tf,initialState,IC/2,param);
j = j+1;

lengthtime = [lengthtime length(results.time{1})-1];
ce_tot{j} = results.ce{1}(2:end,:);
SOC_tot{j} = results.SOC{1}(2:end,:);
Phis_tot{j} = results.Phis{1}(2:end,:);
Temperature_tot{j} = results.Temperature{1}(2:end,:);
Rint_tot{j} = results.R_int{1}(2:end,:);
OCV_tot{j} = results.Up{1}(2:end,1)-
results.Un{1}(2:end,end);
jfluxside_tot{j} = results.side_reaction_flux{1}(2:end,1);
film_tot{j} = results.film{1}(2:end,:);
t_tot{j} = results.time{1}(2:end);
filmfinal(i,:) = results.film{1}(end,:);
csavg_tot{j} = mean(results.cs_average{1}(2:end,:),2);

t0 = results.time{1}(end);

else

%Actualitzar la porositat de l'electròlit en l'elèctrode negatiu i
%positiu
eps_n_old=param{1}.eps_n;
eps_p_old=param{1}.eps_p;
[eps_n_lost,eps_p_lost]=CalcLostPorositat(param{1},results);
param{1}.eps_n=eps_n_old-eps_n_lost;
param{1}.eps_p=eps_p_old-eps_p_lost;
eps_n_tot(i)=param{1}.eps_n;
eps_p_tot(i)=param{1}.eps_p;

%Actualitzar l'àrea específica
[param{1}.a_i(3),param{1}.a_i(1)]=CalcAreaespecifica(param{1}, ...
eps_n_old,eps_p_old);
asup_esp_n(i)=param{1}.a_i(3);
asup_esp_p(i)=param{1}.a_i(1);

```

```

%Actualitzar la capacitat
n_cells=1;
[Capacitatold_n,Capacitatold_p] = CalcCapacitat(n_cells,param{1});
LostCapacitat = CalcLostCapacitat(n_cells,param{1},results);
Capacitat_n=Capacitatold_n-LostCapacitat;
Capacitat_tot_n(i) = Capacitat_n;
Capacitat_p=Capacitatold_p-LostCapacitat;
Capacitat_tot_p(i) = Capacitat_p;
LostSOC_n = LostCapacitat/CNominal_n;
LostSOC_p = LostCapacitat/CNominal_p;
param{1}.theta_min_pos = param{1}.theta_min_pos-LostSOC_n;
param{1}.theta_max_neg = param{1}.theta_max_neg-LostSOC_p;

%%% Procés de descàrrega %%%
initialState = results.initialState;
param{1}.CutoverSOC = 100;
param{1}.CutoffSOC = 0.5;
param{1}.EnableAgeing = 0;
results = startSimulation(t0,tf,initialState,-3*IC/2,param);
j=j+1;

lengthtime = [lengthtime length(results.time{1})-1];
ce_tot{j} = results.ce{1}(2:end,:);
SOC_tot{j} = results.SOC{1}(2:end,:);
Phis_tot{j} = results.Phis{1}(2:end,:);
Temperature_tot{j}= results.Temperature{1}(2:end,:);
Rint_tot{j} = results.R_int{1}(2:end,:);
OCV_tot{j} = results.Up{1}(2:end,1)-
results.Un{1}(2:end,end);
t_tot{j} = results.time{1}(2:end);
csavg_tot{j} = mean(results.cs_average{1}(2:end,:),2);

%%% Procés de càrrega %%%
t0 = results.time{1}(end);
tf = t0 + tstep;

initialState = results.initialState;
param{1}.CutoffSOC = 0.1;
param{1}.CutoverSOC = 97;
param{1}.EnableAgeing = 1;
results = startSimulation(t0,tf,initialState,IC/2,param);
j=j+1;

lengthtime = [lengthtime length(results.time{1})-1];
ce_tot{j} = results.ce{1}(2:end,:);
SOC_tot{j} = results.SOC{1}(2:end,:);
Phis_tot{j} = results.Phis{1}(2:end,:);
Temperature_tot{j}= results.Temperature{1}(2:end,:);
Rint_tot{j} = results.R_int{1}(2:end,:);
OCV_tot{j} = results.Up{1}(2:end,1)-
results.Un{1}(2:end,end);
film_tot{j} = results.film{1}(2:end,:);
jfluxside_tot{j} = results.side_reaction_flux{1}(2:end,1);
filmfinal(i,:) = results.film{1}(end,:);
t_tot{j} = results.time{1}(2:end);
csavg_tot{j} = mean(results.cs_average{1}(2:end,:),2);

```

```
t0 = results.time{1}(end);  
  
end  
  
end
```

A2. Script Ciclat_Entropia_LCO_NMC

```
%% Ciclat_Entropia_LCO_NMC  
  
%Aquest script forma part del TFG "Modelització de bateries de liti per  
%simular l'efecte del seu envelliment". Paula Ventura, UPC-EEBE 2020.  
%Atenció! Per usar aquest codi és necessari agregar-lo al programari  
%LIONSIMBA toolbox  
%(disponible a: http://sisdin.unipv.it/labsisdin/lionsimba.php)  
  
%Simulació de l'envelliment d'una bateria d'ió liti de química LCO-NMC  
%a partir de la pèrdua d'inventari de liti i material actiu, i càlcul de  
%la  
%producció d'entropia irreversible.  
  
clc  
clear  
close all  
  
%% Inicialització  
  
% Definir el temps d'integració  
t0 = 0;  
tstep = 10^4;  
  
% Definir l'estructura d'estats inicials  
initialState.Y = [];  
initialState.YP = [];  
  
% Definir l'estructura de paràmetres.  
param{1} = Parameters_LCO_NMC(97);  
  
param{1}.Np = 30;  
param{1}.Ns = 30;  
param{1}.Nn = 30;  
  
param{1}.AbsTol = 1e-6;  
param{1}.RelTol = 1e-6;  
  
param{1}.OperatingMode = 1;  
param{1}.TemperatureEnabled = 1;  
  
param{1}.xi=1;%Paràmetre necessari per actualitzar l'àrea superficial  
esp.  
param{1}.sim_datalog_interval = 1;%Pas d'integració temporal
```

```
%Inhabilitar la informació en el CommandWindow per reduir el temps de
%simulació
param{1}.Scope = 0;
```

```
%Habilitar el model PDE complet
param{1}.SolidPhaseDiffusion = 3;
```

```
%Definir el valor de densitat de corrent a 1C
IC = param{1}.i_1C_density;
```

```
%% Simulació
```

```
%Número de cicles
n=325;
```

```
% Definir les matrius on s'emmagatzemaran els resultats
```

```
t_tot = cell(2*n,1);
Temperature_tot = cell(2*n,1);
SOC_tot = cell(2*n,1);
lengthtime = [];
Capacitat_tot_n = zeros(1,n);
Capacitat_tot_p = zeros(1,n);
Qrxn_tot = cell(2*n,1);
Qohm_tot = cell(2*n,1);
Qrev_tot = cell(2*n,1);
DS_tot = zeros(2*n,1);
dSldt_tot = cell(2*n,1);
eps_n_tot = zeros(1,n);
eps_p_tot = zeros(1,n);
asup_esp_n = zeros(1,n);
asup_esp_p = zeros(1,n);
filmfinal = zeros(n,30);
dudtn_tot = cell(2*n,1);
dudtp_tot = cell(2*n,1);
```

```
%Ciclat
```

```
[CNominal_n,CNominal_p]=CalcCapacitat(1,param{1});
Capacitat_tot_n(1)=CNominal_n;
Capacitat_tot_p(1)=CNominal_p;
eps_n_tot(1)=param{1}.eps_n;
eps_p_tot(1)=param{1}.eps_p;
asup_esp_n(1)=param{1}.a_i(3);
asup_esp_p(1)=param{1}.a_i(1);
```

```
j=1;
for i=1:n
```

```
    tf = t0 + tstep;
    param{1}.cicle = i;
```

```
    if i==1
        %%% Procés de descàrrega %%%
        param{1}.EnableAgeing = 0;
        param{1}.CutoverSOC = 100;
        param{1}.CutoffSOC = 0.5;
```

```

results = startSimulation(t0,tf,initialState,-3*IC/2,param);

lengthtime = [lengthtime length(results.time{1})];
SOC_tot{j} = results.SOC{1};
Temperature_tot{j} = results.Temperature{1};
t_tot{j} = results.time{1};
filmfinal(i,:) = results.film{1}(end,:);
Qrxn_tot{j} = results.Qrxn{1};
Qohm_tot{j} = results.Qohm{1};
Qrev_tot{j} = results.Qrev{1};
dudtn_tot{j} = results.dudtn{1};
dudtp_tot{j} = results.dudtp{1};

%Càlcul d'entropia irreversible
[DS, dSldt] = Entropiairrev(param{1},results);
DS_tot(j) = DS(end);
dSldt_tot{j} = dSldt;

%%% Procés de càrrega %%%
t0=results.time{1}(end);
tf= t0 + tstep;
initialState = results.initialState;
param{1}.CutoffSOC = 0.1;
param{1}.CutoverSOC = 97;
param{1}.EnableAgeing = 1;
results = startSimulation(t0,tf,initialState,IC/2,param);
j=j+1;

lengthtime = [lengthtime length(results.time{1})-1];
SOC_tot{j} = results.SOC{1}(2:end,:);
Temperature_tot{j}= results.Temperature{1}(2:end,:);
t_tot{j} = results.time{1}(2:end);
filmfinal(i,:) = results.film{1}(end,:);
Qrxn_tot{j} = results.Qrxn{1}(2:end,:);
Qohm_tot{j} = results.Qohm{1}(2:end,:);
Qrev_tot{j} = results.Qrev{1}(2:end,:);
dudtn_tot{j} = results.dudtn{1}(2:end,:);
dudtp_tot{j} = results.dudtp{1}(2:end,:);

%Càlcul d'entropia irreversible
[DS,dSldt] = Entropiairrev(param{1},results);
DS_tot(j) = DS(end);
dSldt_tot{j} = dSldt(2:end);

t0 = results.time{1}(end);

else

%Actualitzar la porositat de l'electròlit en l'elèctrode negatiu i
%positiu
eps_n_old=param{1}.eps_n;
eps_p_old=param{1}.eps_p;
[eps_n_lost,eps_p_lost]=CalcLostPorositat(param{1},results);
param{1}.eps_n=eps_n_old-eps_n_lost;
param{1}.eps_p=eps_p_old-eps_p_lost;

```

```

eps_n_tot(i)=param{1}.eps_n;
eps_p_tot(i)=param{1}.eps_p;

%Actualitzar l'àrea específica
[param{1}.a_i(3),param{1}.a_i(1)]=CalcAreaespecifica(param{1}, ...
    eps_n_old,eps_p_old);
asup_esp_n(i)=param{1}.a_i(3);
asup_esp_p(i)=param{1}.a_i(1);

%Actualitzar la capacitat
n_cells=1;
[Capacitatold_n,Capacitatold_p] = CalcCapacitat(n_cells,param{1});
LostCapacitat = CalcLostCapacitat(n_cells,param{1},results);
Capacitat_n=Capacitatold_n-LostCapacitat;
Capacitat_tot_n(i) = Capacitat_n;
Capacitat_p=Capacitatold_p-LostCapacitat;
Capacitat_tot_p(i) = Capacitat_p;
LostSOC_n = LostCapacitat/CNominal_n;
LostSOC_p = LostCapacitat/CNominal_p;
param{1}.theta_min_pos = param{1}.theta_min_pos-LostSOC_n;
param{1}.theta_max_neg = param{1}.theta_max_neg-LostSOC_p;

%%% Procés de descàrrega %%%
initialState = results.initialState;
param{1}.CutoverSOC = 100;
param{1}.CutoffSOC = 0.5;
param{1}.EnableAgeing = 0;
results = startSimulation(t0,tf,initialState,-3*IC/2,param);
j=j+1;

lengthtime = [lengthtime length(results.time{1})-1];
SOC_tot{j} = results.SOC{1}(2:end,:);
Temperature_tot{j}= results.Temperature{1}(2:end,:);
t_tot{j} = results.time{1}(2:end);
filmfinal(i,:) = results.film{1}(end,:);
Qrxn_tot{j} = results.Qrxn{1}(2:end,:);
Qohm_tot{j} = results.Qohm{1}(2:end,:);
Qrev_tot{j} = results.Qrev{1}(2:end,:);
dudtn_tot{j} = results.dudtn{1}(2:end,:);
dudtp_tot{j} = results.dudtp{1}(2:end,:);

% Càlcul d'entropia irreversible
[DS,dSldt] = Entropiairrev(param{1},results);
DS_tot(j) = DS(end);
dSldt_tot{j}= dSldt(2:end);

%%% Procés de càrrega %%%
t0 = results.time{1}(end);
tf = t0 + tstep;

initialState = results.initialState;
param{1}.CutoffSOC = 0.1;
param{1}.CutoverSOC = 97;
param{1}.EnableAgeing = 1;
results = startSimulation(t0,tf,initialState,IC/2,param);
j=j+1;

```



```

lengthtime      = [lengthtime length(results.time{1})-1];
SOC_tot{j}      = results.SOC{1}(2:end,:);
Temperature_tot{j}= results.Temperature{1}(2:end,:);
t_tot{j}        = results.time{1}(2:end);
filmfinal(i,:)  = results.film{1}(end,:);
Qrxn_tot{j}     = results.Qrxn{1}(2:end,:);
Qohm_tot{j}     = results.Qohm{1}(2:end,:);
Qrev_tot{j}     = results.Qrev{1}(2:end,:);
dudtn_tot{j}    = results.dudtn{1}(2:end,:);
dudtp_tot{j}    = results.dudtp{1}(2:end,:);

%Càlcul d'entropia irreversible
[DS, dSldt] = Entropiairrev(param{1},results);
DS_tot(j) = DS(end);
dSldt_tot{j}= dSldt(2:end);

t0           = results.time{1}(end);

end

end

```

A3. Funció Parameters_LCO_NMC

```

function param= Parameters_LCO_NMC(init_cell_soc_percent)
% Parameters_NMC_LCO defineix els paràmetres de la cel·la LCO-NMC usada
% en la simulació. La funció forma part del LIONSIMBA toolbox, però
% s'han modificat els paràmetres predeterminats per a adaptar-se a
% l'objecte del TFG "Modelització de bateries de liti per simular
% l'efecte del seu envelliment". Paula Ventura, UPC-EEBE 2020. El nom
% original d'aquest funció era "Parameters_init.m".

%
% Official web-site:  http://sisdin.unipv.it/labsisdin/lionsimba.php
% Official GitHub:    https://github.com/lionsimbatoobox/LIONSIMBA
%
% LIONSIMBA: A Matlab framework based on a finite volume model suitable
% for Li-ion battery design, simulation, and control
% Copyright (C) 2016-2018 :Marcello Torchio, Lalo Magni, Davide
Raimondo,
%
% University of Pavia, 27100, Pavia, Italy
% Bhushan Gopaluni, Univ. of British Columbia,
% Vancouver, BC V6T 1Z3, Canada
% Richard D. Braatz,
% Massachusetts Institute of Technology,
% Cambridge, Massachusetts 02142, USA
%
% Main code contributors to LIONSIMBA 2.0:
% Ian Campbell, Krishnakumar Gopalakrishnan,
% Imperial college London, London, UK
%
% LIONSIMBA is a free Matlab-based software distributed with an MIT
% license.

```

```

% If the initial SOC as a percentage is not provided, use a default value
of 85.51%
if(nargin<1)
    init_cell_soc_percent = 85.51; % Cell-SOC [%] at start of simulation
for compatibility with existing LIONSIMBA code (<=1.023)
end

% Simulation operating mode

param.OperatingMode = 1;

% Valid options are:
%
%      1 - Constant input current density(default mode)
%          between the initial time and final time.
%
%      2 - Constant input power density between the
%          initial time and final time.
%
%      3 - Potentiostatic charge. In this case the
%          current is considered a variable and the
%          charge is carried out at constant potential.
%
%      4 - Variable current density profile described in
%          the getInputCurrent script as a function of t
%
%      5 - Variable power density profile described in
%          the getPowerCurrent script as a function of t

% Enable or disable temperature dynamics

param.TemperatureEnabled = 1;

% Valid options are:
%
%      0 - No thermal dynamics are considered.
%          Isothermal simulations are run
%
%      1 - Thermal dynamics simulated with a full PDE
%          model
%
%      2 - Thermal dynamics simulated with a reduced
%          order lumped model

% If param.TemperatureEnabled=2, choice of (lumped) thermal model
param.lumped_thermal_version = 1;

% Valid options are:
%
%      1 - Lumped thermal model with heat generation
%          from eta*current only
%
%      2 - Lumped thermal model with heat generation
%          from both entropy & eta*current

% Option to suppress command window output from 'startSimulation'
param.suppress_status_prints = 0;%1=Suppressed output.0=output as normal

% Stoichiometry Limits
param.theta_max_pos = 0.49550; % at 100% cell SOC
param.theta_max_neg = 0.85510; % at 100% cell SOC
param.theta_min_pos = 0.99174; % at 0% cell SOC
param.theta_min_neg = 0.01429; % at 0% cell SOC

```

```

%% Universal Constants
% Faraday Constant [C/mol]
param.F = 96487;
% Gas constant [J / (mol K)]
param.R = 8.314;

%% Cell Exterior Geometry (Pouch Cell)
% S'adopta com a 0 la geometria exterior de la Pouch Cell perquè el model
% ICR18650 C2 és de tipus cilíndric
param.pouch_length = 0; % [m] (long dimension) Length of cell pouch
param.pouch_width = 0; % [m] (short dimension) Width of cell pouch
tab_width = 0; % presently used for current collection
tab_length = 0.75*param.pouch_width;
param.tab_area = 2*tab_width*tab_length;

%% Sections thickness [m]
% Aluminium current collector
param.len_al= 21e-6;
% Positive Electrode
param.len_p = 70e-6;
% Separator
param.len_s = 24e-6;
% Negative Electrode
param.len_n = 79e-6;
% Copper current collector
param.len_cu= 14e-6;
% Pouch Wrapper
param.len_pouch = 0; %Es defineix com 0 ja que el model ICR18650 C2 és de
tipus cilíndric

%% Cell Electrical/Internal Geometry/Design Aspects (extrapolated from
simulations from LIONSIMBA)
% param.i_1C_density_Northrop_cell below is the discharge current density
required in order to deplete the cell beginning
% at 100°C down to an (arbitrary) cut-off of 3 V for the LCO-NMC cell
with parameters described here.
% This represents an indirect measure of capacity of one electrochemical
layer (Al-Pos-Neg-Sep-Cu combo)

param.i_1C_density = 18.48; % [A/m^2]
param.no_of_layers_Northrop_cell = 21;
param.t_stack = param.no_of_layers_Northrop_cell*(param.len_p +
param.len_s + param.len_n) + (ceil(0.5*(param.no_of_layers_Northrop_cell
+ 1))*param.len_cu) +
ceil(0.5*param.no_of_layers_Northrop_cell)*param.len_al; %
length/thickness inside pouch available for filling up with unit cells
(i.e. the stack of layers)
assumed_cell_capacity_Ah = 2.8; %[Ah]

I_1C_cell_amps = assumed_cell_capacity_Ah; % By definition of C-rate.

% The variable computed below represents the area in the plane that is
perpendicular to the through-thickness direction in a typical 1D
discretisation of a standard Newman model)
param.overall_surface_area_for_given_layers =
I_1C_cell_amps/param.i_1C_density; % [m^2] overall surface area provided
by all layers

```

```

%% Thermal conductivities [ W / (m K) ]

% Aluminium current collector
param.Lambda_al = 237;
% Positive electrode
param.Lambda_p = 1.892;
% Separator
param.Lambda_s = 0.232;
% Negative Electrode
param.Lambda_n = 1.436;
% Copper current collector
param.Lambda_cu = 401;

%% Electrolyte diffusion coefficients [m^2 / s]

% Positive domain
param.Dp = 5.1e-10;
% Separator
param.Ds = 5.1e-10;
% Negative domain
param.Dn = 5.1e-10;

%% Density [kg / m^3 ]
% Aluminium current collector
param.rho_al = 2700;
% Positive electrode
param.rho_p = 2658;
% Separator
param.rho_s = 1067;
% Negative electrode
param.rho_n = 2122;
% Copper current collector
param.rho_cu = 8940;

% LiPF6 electrolyte
param.rho_LiPF6 = 1290; % Table 1 from 'Characterization of Lithium-Ion
Battery Thermal Abuse Behavior Using Experimental and Computational
Analysis',doi: 10.1149/2.0751510jes, J. Electrochem. Soc. 2015 volume
162, issue 10, A2163-A2173
% Pouch Material
param.rho_pouch = 1150; % 'Modeling for the scale-up of a lithium-ion
polymer battery',Ui Seong Kim, Chee Burm Shin, Chi-Su Kim, Journal of
Power Sources, 2008
% Filler/Binder
param.rho_pvdf = 1750; % Table 1 from 'Characterization of Lithium-Ion
Battery Thermal Abuse Behavior using Experimental and Computational
Analysis',doi: 10.1149/2.0751510jes, J. Electrochem. Soc. 2015 volume
162, issue 10, A2163-A2173

%% Temperature Settings
param.Tref = 25 + 273.15; % Environment (ambient) temperature [K]

%Upper limit on temperature, at ANY point in ANY cell (in the pack)
during operation

```

```

param.Tmax    = 60 + 273.15; % Absolute maximum permissible temperature
[K]

%% Specific heat capacities [ J / (kg K) ]
param.Cpal    = 897; % Aluminium current collector
param.Cpp     = 781; % Positive Electrode
param.Cps     = 781; % Separator
param.Cpn     = 781; % Negative Electrode
param.Cpcu    = 385; % Copper current collector
param.CpLiPF6 = 134.1; % Electrolyte
% Assumption: Ignoring Cp of binder/filler since they are negligible in
content
% furthermore, the exterior pouch is also ignored in Cp calculations (but
it is accounted for in mass calculations)
param.Cppouch = 1464.8; % Weighted calculation based on the constituents
of the pouch material

%% Current collector conductivities [S/m]
param.sig_al  = 3.774e7;
param.sig_cu  = 5.998e7;

%% Electrolyte Porosity indices (i.e. electrolyte volume fractions)
% Positive electrode
param.eps_p   = 0.385;
% Separator
param.eps_s   = 0.724;
% Negative electrode
param.eps_n   = 0.485;

%% Volume fraction
param.eps_fi  = [0.025;0;0.0326];

%% Bruggeman coefficients
% Positive electrode
param.brugg_p = 4;
% Separator
param.brugg_s = 4;
% Negative electrode
param.brugg_n = 4;

%% Solid diffusion coefficients [m^2 / s]
% Positive electrode
param.Dps     = 2.6e-13;
% Negative electrode
param.Dns     = 3.9e-14;

%% Particle surface area [m^2 / m^3]
% Positive electrode
a_p          = 885000;
% Separator
a_s          = 0;
% Negative electrode
a_n          = 723600;

param.a_i     = [a_p;a_s;a_n];

```

```

%% Transference number
param.tplus      = 0.3704;

%% Reaction rate constants [ m ^ 2.5 / (mol^0.5 s ) ]
% Positive electrode
param.k_p        = 4.14e-10;
% Separator
param.k_s        = 0;
% Negative electrode
param.k_n        = 4.30e-10;

%% Heat exchange coefficient [W/m^2 K]
param.hcell      = 1;
% Used only for 1D thermal model in through-thickness axis

%% Maximum concentration of Li-ions in the solid phase [ mol/m^3 ]
% Positive electrode
param.cs_maxp    = 51554;
% Separator
param.cs_maxs    = 0;
% Negative electrode
param.cs_maxn    = 30555;

%% Solid particle radius [m]
param.Rp_p       = 2e-6;
param.Rp_n       = 2e-6;

%% Solid phase conductivities (S/m)
param.sig        = [100;... % Positive electrode
                    0;...   % Separator
                    100     % Negative electrode
                    ];

param.vol_fraction_solidphase = (1 -
[param.eps_p;param.eps_s;param.eps_n] - param.eps_fi);
param.vol_fraction_solidphase(2) = 0;% No solid phase material in
separator

% Effective solid phase conductivities (S/m)
param.sig_eff = param.sig.*param.vol_fraction_solidphase;

%% Lumped Thermal Parameters
% This parameters are only used in the Lumped Thermal Model
[param,surface_area_per_face_for_49_layers,~,~] =
compute_lumped_mass_and_Cp_avg_for_given_layer_fcn(param.no_of_layers_Nor
throp_cell,param); % computes the cell's mass & Cp_avg and appends them
to param struct (to be used in lumped thermal model calcs)
param.surface_area_per_face_Northrop_cell =
surface_area_per_face_for_49_layers; % This will be the surface area
per face
param.h_lumped = 150;
clear surface_area_per_face_for_49_layers;

%% Activation Energy for Temperature Dependent Solid Phase Diffusion [ J
/ mol ]

```

```
% Positive electrode
param.EaDps = 5000;

% Negative Electrode
param.EaDns = 5000;

%% Activation Energy for Temperature Dependent Reaction Constant [ J /
mol ]

% Positive electrode
param.Eakip = 5000;

% Negative electrode
param.Eakin = 5000;

%% Initial conditions

% Electrolyte Li-ions initial concentration [mol/m^3]
param.ce_init = 1080;

% Initial temperature of the cell [K]
param.T_init = 298.15;

%% Simulator parameters

% Select the model used for approximate the solid phase diffusion
% Allowed values are:
%           1 - Parabolic approximation (two parameters
%           model)
%           2 - Higher-order polynomial (three parameters
%           model)
%           3 - Full order model

param.SolidPhaseDiffusion = 1;

% Select the numerical method to evaluate the Fick's law of diffusion
% (i.e., if param.SolidPhaseDiffusion = 3)
% Allowed values are:
%           1 - 9th order finite difference scheme (at least
%           10 discretization points are needed)
%           2 - Spectral method (not fully implemented)

param.SolidPhaseDiffusionNumericalScheme = 1;

% Edge values set/computation mode

% Allowed values are:
%           1 - Edge values are set/computed the value of
%           interested considering the center of the CV
%
```

```

%                               2 - Edge values are set/computed the value of
interested considering an interpolation technique
%
param.edge_values = 1;

% Integration step [s]
param.sim_datalog_interval = 0.5; % interval for logging data

% Cutoff voltage [V]
param.CutoffVoltage = 3;

% Cutover voltage [V]
param.CutoverVoltage = 4.3;

% Cutoff SOC [%]
param.CutoffSOC = 0.9;

% Cutover SOC [%]
param.CutoverSOC = 90;

% Number of control volumes used for discretising the aluminium current
collector domain in the axial (through-thickness) direction
param.Nal = 20; % Not relevant if using a lumped thermal model

% Number of control volumes used for discretising the positive electrode
domain in the axial (through-thickness) direction
param.Np = 20;

% Number of control volumes used for discretising the separator domain in
the axial (through-thickness) direction
param.Ns = 20;

% Number of control volumes used for discretising the negative electrode
domain in the axial (through-thickness) direction
param.Nn = 20;

% Number of control volumes used for discretising the copper current
collector domain in the axial (through-thickness) direction
param.Ncu = 20; % Not relevant if using a lumped thermal model

% If the full diffusion model (Fick's law) is selected, the below two
parameters define the number of discretization points inside the solid
particles.
% Number of control volume (shells) used for discretising each cathode
% particle in the radial/spherical direction
param.Nr_p = 10;

% Number of control volume (shells) used for discretising each anode
% particle in the radial/spherical direction
param.Nr_n = 10;

% Initial concentration of Li-ions in the solid phase [mol/m^3]
param.init_cell_soc = init_cell_soc_percent/100; % convert to a fraction
between 0 and 1

```



```
% Positive electrode. The initial concentration is automatically
determined as a function of the SOC provided to the Parameters_init
script
param.cs_p_init = ((param.init_cell_soc*(param.theta_max_pos-
param.theta_min_pos) + param.theta_min_pos))*param.cs_maxp;

% Negative electrode. The initial concentration is automatically
determined
% as a function of the SOC provided to the Parameters_init script
param.cs_n_init = ((param.init_cell_soc*(param.theta_max_neg-
param.theta_min_neg) + param.theta_min_neg))*param.cs_maxn;

param.cs_neg_saturation = (0.01*param.CutoverSOC*(param.theta_max_neg-
param.theta_min_neg) + param.theta_min_neg)*param.cs_maxn;
param.enable_csneg_Saturation_limit = 0; % This parameter, when set to 1,
enforces simulation termination when surface concentration of any node in
the neg electrode hits the saturation value (set in parameter above)
param.cs_sat_thresh = 1.0;% Threshold cs fraction for fast-charging
algorithm

% Enable or disable the scope in the matlab command line
param.Scope = 1;

% Enable or disable the printing of header information
param.PrintHeaderInfo = 1;

%% External functions

% This field can be used as an extra structure and it is passed to all
the
% external scripts.
param.extraData = [];

% Define the name of the external function that has to be called to
compute
% the value of applied current. This function is called during the
integration process.

param.CurrentDensityFunction = @getInputCurrentDensity; % contains the
handle to the variable current density profile (external function file)
param.PowerDensityFunction = @getInputPowerDensity; % contains
the handle to the variable power density profile (external function file)

% Define the name of the external function used to compute physical and
% transport properties of the materials during simulation. Please refer
to
% the existing functions to get insight for custom implementations.

% Electrolyte diffusion coefficients
param.ElectrolyteDiffusionFunction =
@electrolyteDiffusionCoefficients;
% Electrolyte conductivity coefficients
param.ElectrolyteConductivityFunction = @electrolyteConductivity;
% Open circuit potential
param.OpenCircuitPotentialFunction = @openCircuitPotential;
% Solid phase diffusion coefficient
```

```

param.SolidDiffusionCoefficientsFunction    =
@solidPhaseDiffusionCoefficients;
% Reaction rates
param.ReactionRatesFunction                = @reactionRates;

% If a function handle is provided, the function is called after each
% integration step.
param.SOC_estimation_function = @socEstimator;

%% Potentiostatic mode
% This value (applicable only if the OperatingMode flag is set to 3) is
% used to control the battery in a potentiostatic manner.
param.V_reference = 4;

%% Tolerances
% Integrator (IDA) tolerances
param.AbsTol = 1e-6;
param.RelTol = 1e-6;

%% Ageing parameters (TESTING PURPOSES, BETA VERSION)

param.EnableAgeing = 0;

% Initial SEI resistance value [Ohm m^2]
param.R_SEI      = 0.01;
%Molar weight                                [kg/mol]
param.M_n        = 73e-3;
% Admittance                                    [S/m]
param.k_n_aging   = 1;
% Side reaction current density                [A/m^2]
param.i_0_jside   = 1.5e-6;
% Open circuit voltage for side reaction      [V]
param.Uref_s      = 0.4;
% 1C current for the particular chemistry     [A/m^2]
param.I1C         = 40.58;
% Weighing factor used in the aging dynamics. See the definition of side
% reaction current density in the ionicFlux.m file.
param.w           = 2;

%% CasADi toolbox

% Set to 1 if the user wants to use the Jacobian matrix during
% calculations.
param.UseJacobian = 1;

% This value, if set, represents the Jacobian function used from the
% integrator. If provided, with UseJacobian=1, it will be used for speed
% up the integration process. If not provided, with UseJacobian=1, the
% code will compute the Jacobian on its own.
param.JacobianFunction = [];

% Type of the DAE system returned by LIONSIMBA batteryModel.m script.
% This function is under development.
% Admitted values are:
%
%           1 - The equations are returned in an analytical
%           form, written as implicit DAEs

```

```
%
%                                     2 - The equations are returned in an analytical
%                                     form, where time differential equations are
%                                     written in an explicit form
%
param.daeFormulation = 1;

% The following lines of code are used to identify whether the platform
% under which LIONSIMBA is executed is either Matlab or Octave
% Check if the code is running under Octave. If running Octave, the
% following instruction should return 5. If 0 is provided instead, then it
% means that Matlab is in execution
param.isMatlab = exist('OCTAVE_VERSION', 'builtin') == 0 ;

end
```

A4. Funció CalcCapacitat

```
function [Capacitat_n,Capacitat_p] = CalcCapacitat(n_cells,param)

%Aquesta funció és part del TFG "Modelització de bateries de liti per
%simular l'efecte del seu envelleiment". Paula Ventura, UPC-EEBE 2020.
%Computa la capacitat de l'elèctrode negatiu i la capacitat de
%l'elèctrode positiu.

if n_cells==1
    Estequiom_n=param.theta_max_neg-param.theta_min_neg;

    Capacitat_n=param.len_n*param.overall_surface_area_for_given_layers*param
    .eps_n*param.F*param.cs_maxn*Estequiom_n;
    Estequiom_p=param.theta_min_pos-param.theta_max_pos;

    Capacitat_p=param.len_p*param.overall_surface_area_for_given_layers*param
    .eps_p*param.F*param.cs_maxp*Estequiom_p;

else
    Capacitat_n='La capacitat només es pot mesurar per una única
cel·la';
    Capacitat_p='La capacitat només es pot mesurar per una única
cel·la';
end
end
```

A5. Funció CalcLostCapacitat

```
function LostCapacitat = CalcLostCapacitat(n_cells,param,results)

%Aquesta funció és part del TFG "Modelització de bateries de liti per
%simular l'efecte del seu envelleiment". Paula Ventura, UPC-EEBE 2020.
%Calcula la pèrdua de capacitat de la cel·la a causa de la reacció
%secundària, aplicant una doble integral numèrica.

if n_cells==1
    IRDi=[];
    M=results.side_reaction_flux{1}(:,1);
```

```

for k=1:length(results.time{1})
    js=M(k);
    IRD=js*param.F*param.overall_surface_area_for_given_layers;
    IRDi=[IRDi IRD];
end
step=results.time{1}(2)-results.time{1}(1);
IRDC=0;

for k=1:length(results.time{1})
    IRDC=IRDC+step*IRDi(k);
end
LostCapacitat=-IRDC;

else
    LostCapacitat='La capacitat només es pot mesurar per una única
cel·la';
end
end

```

A6. Funció CalcLostPorositat

```

function [LostPorositat_n,LostPorositat_p] =
CalcLostPorositat(param,results)

%Aquesta funció és part del TFG "Modelització de bateries de liti per
%simular l'efecte del seu envelliment". Paula Ventura, UPC-EEBE 2020.
%Computa la disminució de porositat a l'electròlit en la regió de
%l'elèctrode negatiu i positiu a causa de la reacció secundària,
%aplicant una integral numèrica.

M=results.side_reaction_flux{1}(:,1); %Unitats mol/(m^2 s)
step=results.time{1}(2)-results.time{1}(1);

IRDC_n=0;
IRDC_p=0;

for k=1:length(results.time{1})
    IRDC_n=IRDC_n+param.a_i(3)*param.M_n/param.rho_n*M(k)*step;
end

for k=1:length(results.time{1})
    IRDC_p=IRDC_p+param.a_i(1)*param.M_n/param.rho_n*M(k)*step;
end

LostPorositat_n=-IRDC_n;
LostPorositat_p=-IRDC_p;
end

```

A7. Funció CalcAreaespecifica

```
function [Aespecifica_n,Aespecifica_p] =
CalcAreaespecifica(param,eps_n_old,eps_p_old)

%Aquesta funció és part del TFG "Modelització de bateries de liti per
%simular l'efecte del seu envelliment". Paula Ventura, UPC-EEBE 2020.
%Describeu la disminució d'àrea superficial específica de la cel·la en
%l'elèctrode negatiu (n) i positiu (p) causada per l'envelliment.

Aespecifica_n=param.a_i(3)*(1-((eps_n_old-
param.eps_n)/eps_n_old)^param.xi);
Aespecifica_p=param.a_i(1)*(1-((eps_p_old-
param.eps_p)/eps_p_old)^param.xi);
end
```

A8. Funció Entropiairrev

```
function [DS,dSldt] = Entropiairrev(param,out)

%Aquesta funció és part del TFG "Modelització de bateries de liti per
%simular l'efecte del seu envelliment". Paula Ventura, UPC-EEBE 2020.
%Càlcul de l'increment d'entropia irreversible de la cel·la entre dos
%instants de temps i la taxa d'entropia en cada pas de temps que es
%troba en aquest interval,aplicant una doble integral numèrica.

if param.Np==param.Ns&&param.Np==param.Nn

Dx=(param.len_p+param.len_s+param.len_n)/(param.Np+param.Ns+param.Nn);
Dt=out.time{1}(2)-out.time{1}(1);

Entropyfin=0;
DS=zeros(length(out.time{1})-1,1);
dSldt=zeros(length(out.time{1})-1,1);

for j=1:length(out.time{1})-1
Entropy=0;
for i=1:param.Np+param.Ns+param.Nn-1
Entropyi
=(out.Qrxn{1}(j,i)+out.Qohm{1}(j,i))./out.Temperature{1}(j,i);

Entropyi1=(out.Qrxn{1}(j,i+1)+out.Qohm{1}(j,i+1))./out.Temperature{1}(j,i
+1);

Entropy=Entropy+(Entropyi+Entropyi1)/2*Dx;
end
dSldt(j)=Entropy;
Entropyfin=Entropyfin+Entropy*Dt;
DS(j)=Entropyfin;
end
else
DS="S'ha de considerar un interval d'espai equiespaiat. Canvii el
número de volums de control";
end
end
```

A9. Copyright de LIONSIMBA toolbox

Copyright (c) 2016 Lithium-ION SIMulation BAttery Toolbox

Permission is hereby granted, free of charge, to any person obtaining a copy of this software and associated documentation files (the "Software"), to deal in the Software without restriction, including without limitation the rights to use, copy, modify, merge, publish, distribute, sublicense, and/or sell copies of the Software, and to permit persons to whom the Software is furnished to do so, subject to the following conditions:

The above copyright notice and this permission notice shall be included in all copies or substantial portions of the Software.

THE SOFTWARE IS PROVIDED "AS IS", WITHOUT WARRANTY OF ANY KIND, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO THE WARRANTIES OF MERCHANTABILITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE AND NONINFRINGEMENT. IN NO EVENT SHALL THE AUTHORS OR COPYRIGHT HOLDERS BE LIABLE FOR ANY CLAIM, DAMAGES OR OTHER LIABILITY, WHETHER IN AN ACTION OF CONTRACT, TORT OR OTHERWISE, ARISING FROM, OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE SOFTWARE OR THE USE OR OTHER DEALINGS IN THE SOFTWARE.

Traducció:

Es garanteix el permís, sense cap cost, a qualsevol persona que obtingui una còpia d'aquest programari i de la documentació associada (d'ara endavant, el "Programari"), per comerciar-hi sense cap restricció, incloent-hi els drets d'usar, copiar, modificar, integrar, publicar, distribuir, sublicenciar i/o vendre còpies del Programari, i permet a les persones a les quals el Programari està adreçat a fer-ho amb les condicions següents:

La nota de copyright i aquesta informació sobre els permisos s'ha d'incloure en totes les còpies o les parts substancials del Programari.

EL PROGRAMARI ES PROPORCIONA "COM ESTÀ", SENSE GARANTIES DE CAP MENA, EXPRESSA O IMPLÍCITA, INCLOENT PERÒ NO LIMITAT A GARANTIES DE COMERCIALIZACIÓ, IDONEÏTAT PER A PROPÒSITS DETERMINATS I INCOMPLIMENT. EN CAP CAS ELS AUTORS O PROPIETARIS DELS DRETS D'AUTOR SERAN RESPONSABLES DE CAP RECLAMACIÓ, DANYS O ALTRES RESPONSABILITATS, JA SIGUI EN UNA ACCIÓ DE CONTRACTE, GREUGE O QUALSEVOL ALTRE MOTIU, DERIVADES DE, FORA DE O EN CONNEXIÓ AMB EL PROGRAMARI O EL SEU ÚS O UN ALTRE TIPUS D'ACCIONS EN EL PROGRAMARI.